

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-108019

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/00

G03G 9/08

G03G 15/01

G03G 15/08

(21)Application number : 2001-229248

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 30.07.2001

(72)Inventor : INABA KOJI

NAKAMURA TATSUYA

NONAKA KATSUYUKI

KAWAKAMI HIROAKI

HANDA TOMOHITO

MORIKI YUJI

YANAI SHINYA

NAKAGAWA YOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : 2000228793

Priority date : 28.07.2000

Priority country : JP

(54) TONER, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner having good electrostatic chargeability and environmental stability, keeping a good transfer rate even in continuous supply of paper and also having good fixability and to provide a method for producing the toner and an image forming method.

SOLUTION: The toner has toner particles containing at least a bonding resin, a colorant, a releasing agent and a sulfur-containing polymer and an external additive. The toner particles contain at least one element selected from the group comprising magnesium, calcium, barium, zinc, aluminum and phosphorus and the total content of the element is 100-30,000 ppm.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3893258

[Date of registration]

15.12.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-108019  
(P2002-108019A)  
(43)公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)

識別記号		F 1		チニート(参考)	
(51)Int.Cl. <sup>1</sup>		G 0 3 G	9/00	2H 0 0 5	
G 0 3 G	9/087				
	9/00		9/08	3 6 5	2H 0 3 0
	9/08		15/01	J	2H 0 7 7
	15/01				
	15/08		9/08	3 2 5	
				3 3 1	
	5 0 7				

審査請求		未請求		請求項の数18		O L (全 42 頁)		最終頁に続く	
(21) 出願番号	特願2001-229248(P2001-229248)	(71) 出願人	000001007	キヤノン株式会社					
(22) 出願日	平成13年7月30日(2001.7.30)	(72) 発明者	稲葉 功二	東京都大田区下丸子3丁目30番2号					
(31) 優先権主張番号	特願2000-228783(P2000-228783)	(72) 発明者		東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ					
(32) 優先日	平成12年7月28日(2000.7.28)	(72) 発明者		ン株式会社内					
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者		中村 運哉					
		(74) 代理人		東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ					
				ン株式会社内					
				100090538					
				弁理士 西山 康三					
				(外1名)					

(54) 【発明の名称】 トナー、トナーの製造方法及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な帯電性と環境安定性を有しており、連続通紙においても良好な転写率が保て、且つ良好な定着性を有するトナー、トナーの製造方法及び画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤及び硫黄元素含有重合体を含有するトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、該トナー粒子が、マダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐からなるグループより選ばれた少なくとも一種の元素を含有し、上記元素の含有量の合計が1.0乃至3.0000ppmである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤及び硫黄元素含有重合体を含有するトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、

該トナー粒子が、マダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を含有し、上記元素の含有量の合計が1.0乃至3.0000ppm(トナー粒子質量基準)であることを特徴とするトナー。

【請求項2】 硫黄元素含有重合体が、スルホン酸基を有する重合体であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 硫黄元素含有重合体は、硫黄元素を含有するモノマーに由来するユニットを0.01乃至2.0質量%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 硫黄元素含有重合体は、硫黄元素を含有するモノマーに由来するユニットを0.05乃至1.0質量%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項5】 硫黄元素含有重合体は、硫黄元素を含有するモノマーに由来するユニットを0.1乃至7質量%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項6】 硫黄元素含有重合体が、少なくともスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドとピニル系芳香族炭化水素とを有する単量体系を重合することにより得られる共重合体であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 硫黄元素含有重合体が、少なくともスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリル酸エスチルとを有する単量体系を重合することにより得られる共重合体であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 硫黄元素含有重合体が、少なくともスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド、ピニル系芳香族炭化水素及び(メタ)アクリル酸エスチルを有する単量体系を重合することにより得られる共重合体であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 硫黄元素含有重合体は、ガラス転移点が一5.0乃至10.0℃であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 硫黄元素含有重合体は、ガラス転移点が一7.0℃より高く10.0℃以下であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 硫黄元素含有重合体は、ガラス転移点が一7.3乃至10.0℃であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 硫黄元素含有重合体は、残存モノマー

(2)

2

量が1.000ppm以下であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 硫黄元素含有重合体は、残存モノマー量が3.00ppm以下であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 硫黄元素含有重合体は、酸価が一3乃至8.0mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 硫黄元素含有重合体は、酸価が一5乃至4.0mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 硫黄元素含有重合体は、酸価が一1.0乃至3.0mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 硫黄元素含有重合体は、重量平均分子量が5.00乃至100.00であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 硫黄元素含有重合体は、重量平均分子量が1.000乃至7.000であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項19】 硫黄元素含有重合体は、重量平均分子量が5.00乃至50.00であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 硫黄元素含有重合体が、結着樹脂1.00質量部当り0.01乃至1.0質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項21】 硫黄元素含有重合体が、結着樹脂1.00質量部当り0.01乃至1.0質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項22】 マダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐の含有量の合計が一1.0乃至2.0000ppm(トナー粒子質量基準)であることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項23】 マダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐の含有量の合計が一1.0乃至9.0000ppm(トナー粒子質量基準)であることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項24】 フロー式粒子検測定装置で計測される偏散基準の円相当径一円形度スキヤタグラムにおけるトナーの平均円形度が0.920乃至0.995であり、円形度標準偏差が一0.040未満であることを特徴とする請求項1乃至23のいずれかに記載のトナー。

【請求項25】 フロー式粒子検測定装置で計測される偏散基準の円相当径一円形度スキヤタグラムにおけるトナーの平均円形度が0.950乃至0.995であり、円形度標準偏差が一0.035未満であることを特徴

(3)

- とする請求項1乃至2.3のいずれかに記載のトナー。  
 【請求項6】 フロー式粒子像測定装置で計測される偏光基準の円相当径一円形度スキャッタグラムにおけるトナーの平均円形度が0.970乃至0.995であり、円形度標準偏差が0.013以上0.035未満であることを特徴とする請求項1乃至2.3のいずれかに記載のトナー。  
 【請求項27】 フロー式粒子像測定装置で計測される偏光基準の円相当径一円形度スキャッタグラムにおけるトナーの円相当径平均径D1が2〜10μmであることを特徴とする請求項1乃至2.6のいずれかに記載のトナー。  
 【請求項28】 フロー式粒子像測定装置で計測される偏光基準の円相当径一円形度スキャッタグラムにおける円形度0.950未満のトナーが、15個数%以下である。  
 【請求項29】 トナーのデトラヒトグラフン (THF) の可溶成分のガルバミエーションクロマトグラフイ (GPC) における重量平均分子量が、10000乃至150000であることを特徴とする請求項1乃至2.8のいずれかに記載のトナー。  
 【請求項30】 トナーのデトラヒトグラフン (THF) の可溶成分のガルバミエーションクロマトグラフイ (GPC) における重量平均分子量が、50000乃至40000であることを特徴とする請求項1乃至2.8のいずれかに記載のトナー。  
 【請求項31】 離型剤がエステルワックスであり、且つ該エステルワックスがトータル炭素数が同一のエステル化合物を50〜95質量%含有していることを特徴とする請求項1乃至3.0のいずれかに記載のトナー。  
 【請求項32】 離型剤が、結着樹脂100質量部当たり1乃至40質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至3.1のいずれかに記載のトナー。  
 【請求項33】 離型剤が、結着樹脂100質量部当たり5乃至30質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至3.1のいずれかに記載のトナー。  
 【請求項34】 トナー粒子が、結着樹脂、炭素元素含有重合体の他に、更に結着系樹脂を含有していることを特徴とする請求項1乃至3.3のいずれかに記載のトナー。  
 【請求項35】 結着系樹脂が、ポリエステルであることを特徴とする請求項3.4に記載のトナー。  
 【請求項36】 結着系樹脂が、ポリカーボネートであることを特徴とする請求項3.4に記載のトナー。  
 【請求項37】 結着系樹脂が、酸価0.1〜3.5mg KOH/gであることを特徴とする請求項3.4乃至3.6のいずれかに記載のトナー。  
 【請求項38】 結着系樹脂が、酸価5〜30mg KOH/gであることを特徴とする請求項3.4乃至3.6のいずれかに記載のトナー。

4

- 【請求項39】 結着系樹脂が、重量平均分子量 (Mw) 6,000乃至100,000であることを特徴とする請求項3.4乃至3.8のいずれかに記載のトナー。  
 【請求項40】 結着系樹脂が、重量平均分子量 (Mw) 6,500乃至45,000であることを特徴とする請求項3.4乃至3.8のいずれかに記載のトナー。  
 【請求項41】 少なくとも重合性単量体、着色剤、離型剤及び炭素元素含有重合体を含有する単量体組成物を、マダニウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び銅からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を有する水系媒体中に分散させ、造粒し、該水系媒体中で単量体組成物中の重合性単量体を重合してトナー粒子を製造し、該トナー粒子と外添剤とを混合するトナーの製造方法であって、  
 該トナー粒子が、マダニウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び銅からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を含有し、上記元素の含有量の合計が100乃至30000ppm (トナー粒子質量基準) であることを特徴とするトナーの製造方法。  
 【請求項42】 水系媒体中に存在するマダニウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び銅からなるグループから選ばれる元素が、分散安定剤として存在していることを特徴とする請求項41に記載のトナーの製造方法。  
 【請求項43】 造粒時の水系媒体のpHが4.5〜13であることを特徴とする請求項41又は4.2に記載のトナーの製造方法。  
 【請求項44】 造粒時の水系媒体のpHが4.5〜7であることを特徴とする請求項41又は4.2に記載のトナーの製造方法。  
 【請求項45】 得られたトナー粒子をpH3以下の酸で洗浄することを特徴とする請求項41乃至4.4のいずれかに記載のトナーの製造方法。  
 【請求項46】 得られたトナー粒子をpH1.5以下の酸で洗浄することを特徴とする請求項41乃至4.4のいずれかに記載のトナーの製造方法。  
 【請求項47】 少なくとも重合性単量体、着色剤、離型剤及び炭素元素含有重合体を含有する単量体組成物を、マダニウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び銅からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を有する水系媒体中に分散させ、造粒し、該水系媒体中で単量体組成物中の重合性単量体を重合してトナー粒子を製造し、該トナー粒子と外添剤とを混合するトナーの製造方法であって、  
 得られるトナーが、請求項2乃至4.0のいずれかに記載のトナーであることを特徴とするトナーの製造方法。  
 【請求項48】 少なくとも静電荷保持体を帯電する帯電工員、静電荷保持体上に静電荷像を形成する静電荷像形成工程、該静電荷像を現像剤担持体により担持されるトナーにより現像し、トナー画像を形成する現像工

(4)

- 程、静電荷像保持体上に形成されたトナー画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する転写工程、及び転写材上のトナー画像を定着する定着工程を有する画像形成方法であって、  
 該トナーが、請求項1乃至4.0のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。  
 【発明の詳細な説明】  
 【0001】  
 【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電複写法、磁気記録法、トナージェット法に用いられるトナー、該トナーの製造方法、及び該トナーを用いる画像形成方法に関する。  
 【0002】  
 【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,997,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて直接的あるいは間接的手段を用いて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加圧加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものであり、そして感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上記の工程が繰り返される。  
 【0003】またさらに、一般的なブラックカラー画像を形成する方法について説明すると、感光ドラムの感光体を一次帯電器によって均一に帯電し、原稿のマゼンタ画像信号に応じて変調されたレーザー光により画像露光を行い、感光ドラム上に静電潜像を形成し、マゼンタトナーを保持するマゼンタ画像器により該静電潜像の現像を行い、マゼンタトナー画像を形成する。次に搬送されてきた転写材に転写帯電器によって前記の感光ドラムに現像されたマゼンタトナー画像を直接的あるいは間接的手段を用いて転写する。  
 【0004】一方、前記の静電潜像の現像を行った後の感光ドラムは、除電用帯電器により除電し、クリーニング手段によってクリーニングを行った後、再び一次帯電器によって帯電し、同様にシアントナー画像の形成及び前記マゼンタトナー画像を転写した転写材上のシアントナー画像の転写を行い、さらにイエロー色、マゼンタ色と順次同様に行って、4色のトナー画像を転写材に転写する。該4色のトナー画像を有する転写材を定着ローラにより熱及び圧力の作用で定着することによりフルカラー画像を形成する。  
 【0005】近年、このような複写装置は、単なる一般用というオリビナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。  
 【0006】このようなレーザービームプリンターに代

6

- 表される分野以外にも、基本エンジンに応用した普通紙ワックスへの展開も急激に発展をとげつつある。  
 【0007】特に、今後急速な市場の伸びが考えられるパーソナルコンピュータ用のカラープリンター、パーソナルカラーコピーにおいてはより小型、軽量、高速、高画質、高信頼性への要求が強い。中でも初期画像を維持するという高信頼性に関する要求は続く、トナー性能の向上によって帯電能力の向上は不可欠な課題である。  
 【0008】トナーとキャリアとの摩擦帯電によって帯電荷量が決まる二成分現像システム、現像剤担持体と帯電付与材の摩擦によってのみ帯電荷量が決まる一成分現像システムどちらの場合においても各環境下における帯電電、帯電速度、帯電値の維持など改良する課題が残されている。  
 【0009】また、こうした課題をトナーの形状からコントロールするという観点から、懸濁重合法トナーが提案されている (特公昭36-10231号公報)。即ち、この懸濁重合法においては重合性単量体及び着色剤 (さらに必要に応じて重合開始剤、架橋剤、その他添加剤) を均一に溶解又は分散せしめて半量体組成物とした後、この半量体組成物を分散安定剤を含有する運搬層 (例えば水相) 中に適当な攪拌機を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナーを得るものであり、粉砕法トナーに比較して粒径、及びその分布をコントロールしやすく、よって帯電前分布の狭いトナーを得ることができ、荷電量コントロールを可能にすることができ。  
 【0010】上記分散安定剤は、分散媒体中で分散質表面に付着し、その電気的親性により分散質を均一に分散させる。従来技術において、こうしたイオン性、電気的親性を有する物質が十分に除去されていない場合にはトナーの帯電性にも悪影響を及ぼすことが一般的に知られている。  
 【0011】分散安定剤には、一般にポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性高分子や硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどの難水溶性無機物質が未だ使用され、しかしながら、これらの分散安定剤にあってはその除去が一般に困難で、特に、水溶性高分子にあっては水溶液が枯涸であるため、その除去が困難で、トナー表面に多量に残存しやすく、帯電帯電特性を阻害し、画質を極めて悪化させるという欠点があった。  
 【0012】これらの課題点を解決する方法として特開昭46-130762号公報、特開昭61-22354号公報、特開平2-148046号公報に懸濁カルシウムを分散安定剤とする方法が提案されている。特開平2-148046号公報においては懸濁カルシウムを酸水溶液中に溶解し、重合性単量体組成物を攪拌下に懸濁分散させた後、水酸化アルカリを添加し、可逆凝散のカルシウムを油滴下に分散安定剤として析出させる方法が提案

(5)

されている。あるいは、特開昭56-130762号公報、特開昭61-22354号公報では第三有機シリウムと塩化カルシウムとの付加物を分散安定剤として用いる方法が提案されている。

【0018】一方、分散安定剤の残存量を規定する提案としては、例えば、特開平8-50370号公報、特開平8-160661号公報が挙げられる。同様な思想で乳分散法における分散安定剤の残存量を規定した提案として、特開平9-218532号公報が挙げられ、さらに、一般的な従来技術とは逆なものでして、特開平9-114125号公報などにおいては分散安定剤量のある程度以上残すことを提案している。

【0014】また、特開平1-217466号公報では、重合性単量体及びSO<sub>3</sub>X基を有する水溶性単量体と油性非単量体とからなる重合体系等を含有する単量体組成物を懸濁重合してトナーを製造する方法が提案され、特開2000-56518号公報では、ビニル系単量体とSO<sub>3</sub>X基含有(メタ)アクリルアミドからなる重合体系を含有するトナーが提案されており、これらの提案では、ある程度の帯電性の改善が見られるが、前公報に記載された実施例を見ると、トナー中に存在する分散安定剤はほとんど除去されていないと考えられ、残存する分散安定剤に起因する帯電性や現像性といった問題を解決するためには十分なものではない。

【0015】**【発明の解決しようとする課題】** 本発明の目的は、前述の如き問題点を解決し得るトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0016】即ち、本発明の目的は、現像差が小さく、良好な帯電性が得られるトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0017】本発明の更なる目的は、環境差が小さく、良好な画像濃度が得られるトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0018】本発明の更なる目的は、連続画像出力においても良好な帯電性が保てるトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0019】本発明の更なる目的は、良好な定着性を有するトナー及び該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0020】

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤、難燃剤、硫黄元素含有重合体を含有するトナー粒子および外添剤を有するトナーであって、該トナー粒子が、マダネシウム、カルシウム、バリウム、塩鉛、アルミニウム及び燐からなるグループより選ば

(5)

る少なくとも一種の元素を含有し、上記元素の含有量の合計が100乃至30000ppm(トナー粒子質量基準)含有することを特徴とするトナーに関する。また本発明は、上記トナーの製造方法及び上記トナーを用いた画像形成方法に関する。

【0021】

**【発明の実施の形態】** 従来、湿式法においてトナーを製造する際に用いられる分散安定剤は、各粒子を均一分散させるというメリットを持つ反面、分散安定剤を完全に除去することが困難でトナー表面に多量に残留する場合には、磨損帯電特性等に悪影響を生じ、特に高温高湿における画像特性が悪化するというデメリットを持っていた。

【0022】これに対して、本発明者らは懸濁液剤の結果、請求項記載の構成とすることで、環境に左右されず安定した帯電性を有し、且つ定着性にも優れており、良好な画像を得ることのできるトナーを見出した。

【0023】詳細なメカニズムに関してはまだ不明なところもあるが、本発明者らは以下のように考えている。

【0024】一般的に分散安定剤に起因するトナー粒子表面の残存物質とは、分散安定剤自体であり、その除去が不十分な場合、分散安定剤が吸湿性を有しているため、トナー表面が水分を吸着し、その結果、トナーの帯電特性を低下させてしまう。

【0025】これに対し本発明のトナーにおいては、硫黄元素含有重合体が含有されているため、硫黄元素含有重合体の硫黄元素と、分散安定剤に含有されるマダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐の如き元素とが安定した状態で、トナー粒子の内部に多く存在するようにするため、水分の影響を受けにくくなり、帯電の異常安定性に優れたトナーとなる。特に、該重合体がスルホン機基を有する場合には、吸湿性が小さくなるため、水分に起因する帯電量の変動は極めて良好に抑制される。また、トナー粒子において、着色剤は凝集しやすいためであるが、本発明のトナーにおいては、硫黄元素と上記の元素とのトナー粒子内部への分散に乗じて、着色剤がほぐされてトナー粒子中への着色剤の分散が促進されるようになるため、トナー粒子中における着色剤の分散が良好に行われる。更には、着色剤の分散が高まることにより、着色剤粒子の表面に付着した形でフックスの一部が結着樹脂中に点在するような状態となり、トナーの定着性が向

9

とす。

【0026】即ち、本発明のトナーは、帯電の環境安定性を低下させるトナー粒子表面の分散安定剤の存在量を抑えつつ、トナー粒子内部への特定の金属元素の分散を促進させて、着色剤及びフックスの一部の分散を促し、良好な帯電性の達成に加えて、定着性及び着色力を改善したものである。

【0027】さらに、上記硫黄元素含有重合体系は、ある程度の吸湿性を有することが好ましく、一般的に塩基性を有することの多い着色剤との組み合わせにおいて、該重合体の酸と着色剤表面の塩基が結合し、いわば着色剤は表面処理された状態になる。このことにより着色剤を電荷のリークポイントとする電荷のリークが抑制され、トナーの帯電量分布がより均一になり、連続画像出力をした場合においても高い耐写性を維持することができるとなる。また、酸と塩基の結合が生じることににより、硫黄元素含有重合体系のトナー内部への分散に乗じて、トナー内部への着色剤の分散が更に良好に達成されるため、安定した画像濃度を得ることができるようになる。

【0028】さらに、詳しくは後述するが、該硫黄元素含有重合体系のガラス転移点が50〜100℃であることや、上記重合体系がスルホン機基を有する重合体系であり、該重合体系中のスルホン機基を有するモノマーに由来するユニットの割合及び該重合体系中の残存モノマーの量が特定の範囲内にあるような場合には、連続画像出力における画像品質維持に更なる効果をもたらすことが確認されている。このような効果は、上記の如き構成をとることによって、水分の影響がより小さくなり、かつトナーの帯電量分布がより均一化することによるものと考えられる。この他に、硫黄元素含有重合体系と結着系樹脂を用いることで上述の効果に好影響を与えることも見出している。

【0029】本発明においては、トナー粒子がマダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐をトナー粒子質量基準で、合計100ppm乃至3000ppm含有しており、好ましくは100ppm乃至5000ppm、さらに好ましくは100ppm乃至20000ppm、最も好ましくは100ppm乃至9000ppm含有されることが良い。

【0030】上記の金属元素の含有量が100ppm未満の場合には、硫黄元素含有重合体系と金属元素とが引き付け合った安定した状態を形成しにくく、トナー粒子内部への分散性が低下するようになり、そのため、着色剤のトナー粒子内部への分散を促進させる効果が十分に行われない。また、100ppm未満であること、帯電のリークポイントがなくなるためトナーの磨損帯電量が低湿環境下において、チャージアップし易くなる。さらに100ppm未満とするためには洗浄工程が複雑になり、生産効率が著しく低下する。

(6)

10

【0031】上記の金属元素の含有量が3000ppmを超える場合には、高温高湿下において、急激な帯電量アップが見られ、それに伴いカブリが発生する。さらに、低湿環境下の定着性が著しく低下し、フルカラーの画像形成時の定着性に劣る様になる。

【0032】外添剤を有するトナーにおいて上記元素の含有量の測定を行う場合には、トナーを洗浄した後、水中で振動を与えながら再洗浄することによって外添剤を除き、トナー粒子のみにしてから測定を行う。

【0033】具体的に一同を挙げると、

- (1) 該外添剤を有するトナー10gを1.0%塩酸150ml中に添加し、2時間攪拌をする。
- (2) 上記(1)の分散液を「JIS P 3801 5種C(保留粒子径3μm)」の濾紙を用いて、固液分分離をする。
- (3) 得られたケーキをイオン交換水150ml中に添加し、攪拌をしつつ超音波分散を10分行う。
- (4) 上記(3)の分散液を「JIS P 3801 5種C(保留粒子径3μm)」の濾紙を用いて、固液分分離をする。
- (5) 再度、イオン交換水150mlで洗浄する。
- (6) 得られたケーキを40℃で24時間乾燥させる。

【0034】こうして外添剤を取り除いた後、トナー粒子に対して蛍光X線分析やブラスマ蛍光分析(ICP)やESCAなどの公知の分析手法を用いて上記元素の定量を行うことが出来る。

【0035】後述の実施例において、各元素の測定は、蛍光X線分析を用いて行い、その詳細は「JIS-K0119」に準ずる。

(1) 使用装置について

蛍光X線分析装置3080(理学電気(株))

試料プレス成型機MAEKAWA Testing Machine (MFG.Co., LTD製)

(2) 換算線の作成について

定量目的の複合化合物をコーヒーマルを用いて5水皿外添し、サンプレを作成する。上記サンプレを試料プレス成型機を用いてブラスマ成形する。20テラより複合化合物中(M) Kαピーク角度(a)を決定する。蛍光X線分析装置中へ検量線サンプレを入れ、資料室を減圧し真空にする。以下の条件にて各々のサンプレのX線強度を求め検量線(重量比:P ppm表示)を作成する。

(3) 測定条件について

測定電圧、電圧	50 kV、50〜70 mA
20 角度	a
結晶時間	LiF
測定時間	60秒

(4) トナー粒子中の上記元素の定量について

1) 検量線と同様の方法でサンプレを成形した後、同じ測定条件にてX線強度を求め、検量線より含有量を算出する。



15

下してしもう。

【0057】 硫黄元素含有重合体の揮発分は0.01%乃至2.0%が好ましい。揮発分を0.01%未満とするためには、揮発分除去工程が後述になり、揮発分が2.0%を超える場合には、高温高圧下での帯電、特に放電後の帯電に關して妨げになる。尚、揮発分とは、高温(135℃)で1時間加熱したときに減少する重量の割合である。

【0058】 硫黄元素含有重合体のMELTING INDEX値(MI値；g/10min)は、0.1乃至10.0が好ましく、より好ましくは0.2乃至8.0が良い。MI値が0.1未満の場合には樹脂の単量体への溶解が困難となり、モノマー系が不均一となるため、結果として良好な粒度分布を有するトナーが得られにくくなる。MI値が10.0を超える場合には、樹脂がシャープなルト過ぎるため、トナー化した時に前プロセス仕に於けるようになり、耐久性を低下させる傾向にある。MI値の測定方法は、JIS規格K7210のA法に準拠して行われ、測定値を10分値に換算する。

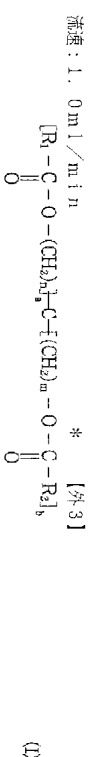
【0059】 なお、上記の如き物性を求めるにあたって、硫黄元素含有重合体のトナーからの抽出を必要とする場合には、抽出方法は特に制限されるものではなく、任意の方法が採る。

【0060】 本発明に用いられる結晶樹脂としては公知の結晶樹脂のいずれも用いることができ、例えばスチレン・アクリル酸エステル樹脂、スチレン・メタクリル酸エステル樹脂の如きスチレン系重合体またはポリエスチル樹脂が例示される。

【0061】 離型剤としては、重量平均分子量(Mw)が350乃至4000、数平均分子量(Mn)が200乃至4000であることが好ましく、より好ましくはMwが400乃至3500、Mnが250乃至3500である。Mwが350未満、Mnが200未満の場合には、トナーの前プロセス性が低下する傾向にあり、Mwが4000を超え、Mnが4000を超える場合には、離型剤自体の結晶性が高まり、OHP走査画像の透明性が低下する傾向にある。

【0062】 離型剤の分子重量及び分子重量分布はGPCにより次の条件で測定される。

【0063】 (GPC測定条件) 装置：GPC-150C (ウオータース注)  
カラム：GMH-MT30cm2連 (東ソー社製)  
温度：135℃  
溶媒：o-ジクロロベンゼン (0.1%イオノール添加)  
流速：1.0ml/min



【0071】 (式中、a及びbは0～4迄の数値であ

(9)

\* 試料：0.15%の試料を、4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Marr-Houwink結変式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0064】 離型剤は、熔点(温度)0乃至200℃の範囲におけるDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークに対応する相変)が30乃至120℃、より好ましくは50乃至110℃であるものが良い。また、室温で固体の固体フッ素が好ましく、特に融点50乃至110℃の固体フッ素がトナーの前プロセス性、多数散用、低温度着性、耐オフセット性の点で良い。

【0065】 フッ素としては、パーフルオロエチレン、ポリオレフィンフッ素、ペリフルオロエチレン、フッ素、フッ素・アミドフッ素、高純度脂肪族、長鎖アルコール、エスチル、フッ素、ケトンフッ素及びこれらのグラフト化合物、フッ素化合物の如き誘導体が挙げられ、これらは低分子組成成分が除去されたDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークがシャープなもの好ましい。

【0066】 好ましく用いられるフッ素としては、炭素数15乃至100個(直鎖状)のフルキアルコール、直鎖状脂肪族、直鎖状酸アミド、直鎖状エスチル酸、モノタン系誘導体が挙げられる。これらフッ素から液状脂肪族の如き不純物を予め除去してあるもの好ましい。

【0067】 さらに、好ましく用いられるフッ素は、フルキレンを高圧下でフッ素重合酸(低圧下でテトラフルエニル又は、その他の塩素を用いて重合した低分子量のフルキレンポリマー、高分子量のフルキレンポリマーを熱分解して得られるフルキレンポリマー；フルキレンを重合する際に副生する低分子フルキレンポリマーを分離精製したもの、；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアゾ法により得られる炭化水素ポリマーの蒸留残分から、或いは、蒸留残分を水素添加して得られる合成炭化水素から、特定の成分を抽出分別したポリマチレンフッ素が挙げられる。これらフッ素には酸化防止剤が添加されていてもよい。

【0068】 走査画像の透光性を向上させるためには、固体エスチルフッ素が好ましい。

【0069】 エスチルフッ素としては、下記式(1)乃至(Ⅴ)で示される化合物から形成されているものが挙げられる。

16

\* 試料：0.15%の試料を、4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Marr-Houwink結変式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0064】 離型剤は、熔点(温度)0乃至200℃の範囲におけるDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークに対応する相変)が30乃至120℃、より好ましくは50乃至110℃であるものが良い。また、室温で固体の固体フッ素が好ましく、特に融点50乃至110℃の固体フッ素がトナーの前プロセス性、多数散用、低温度着性、耐オフセット性の点で良い。

【0065】 フッ素としては、パーフルオロエチレン、ポリオレフィンフッ素、ペリフルオロエチレン、フッ素、フッ素・アミドフッ素、高純度脂肪族、長鎖アルコール、エスチル、フッ素、ケトンフッ素及びこれらのグラフト化合物、フッ素化合物の如き誘導体が挙げられ、これらは低分子組成成分が除去されたDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークがシャープなもの好ましい。

【0066】 好ましく用いられるフッ素としては、炭素数15乃至100個(直鎖状)のフルキアルコール、直鎖状脂肪族、直鎖状酸アミド、直鎖状エスチル酸、モノタン系誘導体が挙げられる。これらフッ素から液状脂肪族の如き不純物を予め除去してあるもの好ましい。

【0067】 さらに、好ましく用いられるフッ素は、フルキレンを高圧下でフッ素重合酸(低圧下でテトラフルエニル又は、その他の塩素を用いて重合した低分子量のフルキレンポリマー、高分子量のフルキレンポリマーを熱分解して得られるフルキレンポリマー；フルキレンを重合する際に副生する低分子フルキレンポリマーを分離精製したもの、；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアゾ法により得られる炭化水素ポリマーの蒸留残分から、或いは、蒸留残分を水素添加して得られる合成炭化水素から、特定の成分を抽出分別したポリマチレンフッ素が挙げられる。これらフッ素には酸化防止剤が添加されていてもよい。

【0068】 走査画像の透光性を向上させるためには、固体エスチルフッ素が好ましい。

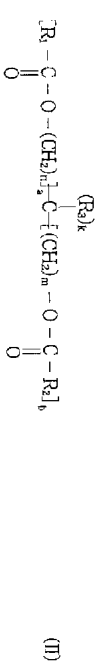
【0069】 エスチルフッ素としては、下記式(1)乃至(Ⅴ)で示される化合物から形成されているものが挙げられる。



【0071】 (式中、a及びbは0～4である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数が1～4

(10)

0の有機基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>との炭素数が3以上である。m及びnは0～25の整数であり、mとnは同時\*



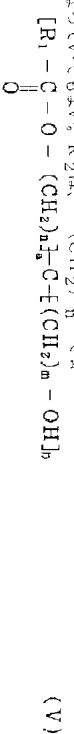
【0072】 (式中、a及びbは0～3の整数であり、a+bは1乃至3であり、a+b+k=4である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数が1～40の有機基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>との炭素数が3以上である。R<sub>3</sub>は炭素原子又は炭素数が1以上の有機基である。但し、a+b=2のと



【0073】 (式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は炭素数6～32を有する有機基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>は同じものであっても、異なっても良い。R<sub>2</sub>は炭素数1～20を有する\*



【0074】 (式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は炭素数6～32を有する有機基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>は同じものであっても、異なってもよい。R<sub>2</sub>は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-nで示す



【0075】 (式中、aは0～3の整数であり、bは1～4の整数であり、a+bは4である。R<sub>1</sub>は炭素数が1～40の有機基である。m及びnは0～25の整数で



【0076】 (式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数15～45を有する炭化水素基をそれぞれ示す。)

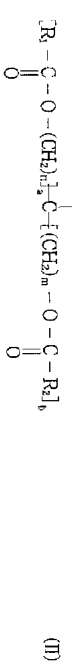
【外14】

具体的には、以下のものが例示される。尚、以下に示す離型剤は、例示した構造式で表される化合物を50質量

18

\*に0になることはない。

【外4】



※き、少なくともR<sub>3</sub>のどちらか一方は、炭素数が1以上の有機基である。kは1～3の整数である。m及びnは0～25の整数であり、mとnが同時に0になることはない。

【外5】

★有機基を示す。

【外6】



★あり、nは1～20の整数を示す。

【外7】



★あり、mとnが同時に0になることはない。

【外8】



%以上含むものである。

【外9】

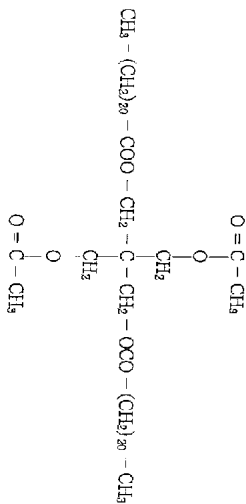
【外10】

(11)

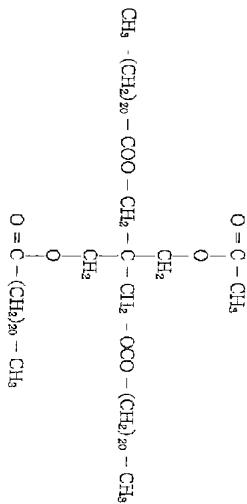
19

離型剤 No.1

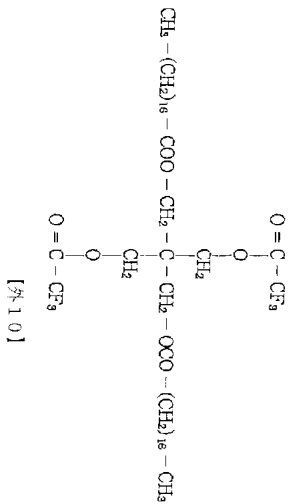
20



離型剤 No.2



離型剤 No.3



【0078】

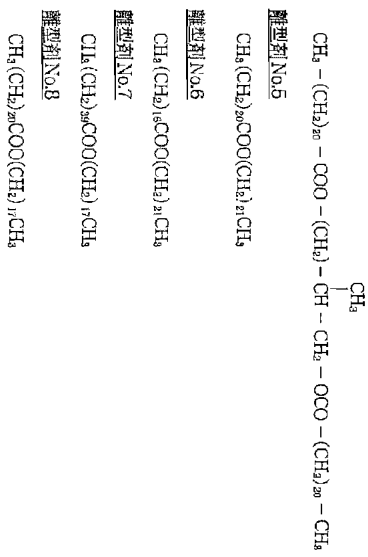
【外10】

(12)

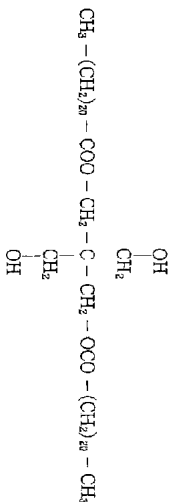
21

離型剤 No.4

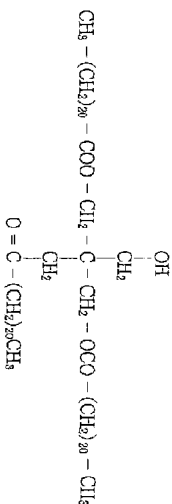
22



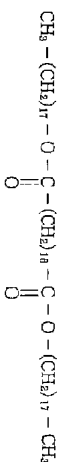
離型剤 No.9



離型剤 No.10



離型剤 No.11



離型剤 No.12



【0079】更には、トータルの炭素数が同一のエステル化合物を50～95質量%（ワックス基準）含有しているエステルワックスの中でも好ましい。トータルの炭素数が同一のエステル化合物の含有量は、下記に説明するガスクロマトグラフィー法（GC法）によって測定することができる。

【0080】ガスクロマトグラフィー法（GC法）による炭素数が同一のエステル化合物の含有量の測定には、GC-17A（島津製作所製）が用いられる。試料は、予めトルエンに1質量%濃度で溶解させた溶液1μlをオンカラムインジェクターを備えたGC装置に注入す

る。カラムは、0.5mm径×10m長のUltraA

110V-1（HT）を用いる。カラムは初め40℃か

ら40℃/min.の昇温スピードで200℃迄昇温させ、更に15℃/min.で、350℃迄昇温させ、次に7℃/min.の昇温スピードで450℃迄昇温させる。キャリアガスは、Heガスを50kPaの圧力条件で流す。化合物種の同定は、別途炭素数が既知のアルカンを注し同一の流出時間同士を比較したり、ガス成分をマススペクトロトグラフィーに導入することで構造を同定する。エステル化合物の含有量はクロマトグラム

の総ピーク面積に対するピーク面積の比を求めることで





27

【0109】硫黄元素含有重合体および縮合系樹脂のガラス転移点はDSC測定により求められる。

【0110】DSC測定では、測定原理から、高精度の内熱式（片端型）の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0111】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。測定は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度測定10℃/minで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0112】硫黄元素含有重合体および縮合系樹脂の数は以下のように求められる。基本単位は、JIS-K0070に準ずる。

【0113】試料1g中に含有されている遊離脂肪酸、脂肪酸などを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を酸価といい、次によって試験を行う。

【0114】(1) 試験

(a) 溶剤の調製

試料の溶剤としては、エチルエーテル-エチルアルコール混液（1+1または2+1）またはベンゼン-エチルアルコール混液（1+1または2+1）を用いる。これらの溶液は使用前にフェノールフェリオンを示す薬として0.1モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール

$$A = \frac{B \times 1 \times 5.611}{S}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{A: 酸価 (mg KOH/g)} \\ \text{B: 0.1モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)} \\ \text{C: 0.1モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液のブランク} \\ \text{S: 試料 (g)} \end{array} \right.$$

【0118】硫黄元素含有重合体および縮合系樹脂の水酸基数は以下のように求められる。基本単位は、JIS-K0070に準ずる。

【0119】試料1gを規定の方法によってアセチル化するとき水酸基と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を水酸基価といい、つぎの試験、操作および計算式によって試験を行う。

【0120】(1) 試験

(a) アセチル化試験の調製

無水酢酸25mlをメスフラスコ100mlに入れ、ピリジンを加えて全量を100mlにし、十分に振り混ぜる。（場合によっては、ピリジンを追加してもよい）。アセチル化試薬は、脱気、脱酸ガスおよび酸の蒸気に触れないようにし、褐色びんに保存する。

(b) フェノールフェリオン溶液の調製

フェノールフェリオン1gをエチルアルコール（95v/v%）100mlに溶かす。

(c) 0.2モル/リットルの水酸化カリウム-エチルアルコール溶液の調製

水酸化カリウム3.5gをできるだけ少量の水に溶かし、エチルアルコール（95v/v%）を加えて1リットル

(15)

28

\* コール溶液で中和しておく。

(b) フェノールフェリオン溶液の調製

フェノールフェリオン1gをエチルアルコール（95v/v%）100mlに溶かす。

(c) 0.1モル/リットルの水酸化カリウム-エチルアルコール溶液の調製

水酸化カリウム7.0gをできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール（95v/v%）を加えて1リットルとし、2～3日放置後ろ過する。標定はJIS-K8006（試薬の含有試験液中測定に関する基本事項）に準じて行う。

【0115】(2) 操作

試料1～20gを正しくはかりとり、これに溶剤100mlおよび指示薬としてフェノールフェリオン溶液数滴を加え、試料が完全に溶けるまで十分に振る。固体試料の場合は水溶上で加温して溶かす。冷却後これを0.1モル/リットルの水酸化カリウム-エチルアルコール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒間残ったときを中和の終点とする。

【0116】(3) 計算式 つぎの式によって酸価を算出する。

【0117】

【外11】

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{A: 酸価 (mg KOH/g)} \\ \text{B: 0.1モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)} \\ \text{C: 0.1モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液のブランク} \\ \text{S: 試料 (g)} \end{array} \right.$$

とし、2～3日放置後ろ過する。標定はJIS-K8006によって行う。

【0121】(2) 操作 試料0.5～20gを丸底フラスコに正しくはかりとり、これにアセチル化試薬5mlを正しく加える。フラスコの口に小さな漏斗をかけ、95～100℃のグリセリン浴中に底部約1cmを浸して加熱する。このときフラスコの首が浴の熱をうけて温度の上がるのを防ぐために、中に丸い穴をあけた厚紙の円盤をフラスコの首の付け根にかぶせる。1時間後フラスコを浴から取り出し、放冷後漏斗から水1mlを加えて振り動かし無水酢酸を分解する。さらに分解を完全にするため、再びフラスコをグリセリン浴中で10分間加熱し、放冷後、エチルアルコール5mlで漏斗およびフラスコの壁を洗い、フェノールフェリオン溶液を指示薬として0.2モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定する。なお、本試験と並行して空試験を行う。場合によっては、指示薬としてKOH-TIFF溶液にしても構わない。

【0122】(3) 計算式 つぎの式によって水酸基価を算出する。

【0123】

29

【外12】

$$A = \frac{(B-C) \times 1 \times 28.05}{S} + D$$

(16)

30

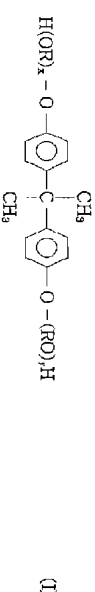
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{A: 水酸基価 (mg KOH/g)} \\ \text{B: 空試験の0.5モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)} \\ \text{C: 本試験の0.5モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)} \\ \text{D: 0.5モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液のブランク} \\ \text{S: 試料 (g)} \\ \text{D: 酸価 (mg KOH/g)} \end{array} \right.$$

【0124】本発明の縮合系樹脂としては、ポリエスチル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、セルロースの如き樹脂を用いることができる。より好ましくは材料の多環性からポリエスチルが望まれる。

【0125】縮合系樹脂として用いられるポリエスチル及び誘導型として用いられるエスチルワックスの製造方法としては、例えば、酸化反応による合成法、カルボキ酸及びその誘導体からの合成、マイカル不可反応に代表されるエスチル基導入反応、カルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応を利用する方法、酸ハロゲン化合物とアルコール化合物からの反応、エスチル交換反応で製造される。触媒としては、エスチル化反応に使う一般の酸塩、アルカリ性塩酸、例えば酢酸銀錯、チタン化合物などであり、その後、再結晶法、蒸留法などにより高純度化させてもよい。

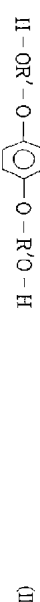
\*

【外13】



【0130】(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x、yはそれぞれ1以上の整数を示し、かつx+yの平均値は2～10を示す。)で示されるビスフエノール※

【外14】



(式中、R'は-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-又は-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-を示す。)

【0131】で示されるジオールの如きジオール類が挙げられる。

【0132】2価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、ジフェニル-P・P'-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-P・P'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ジフェノキシエタン-P・P'-ジカルボン酸の如きベンゼンジカルボン酸

はその無水物が挙げられる。

【0133】特に好ましいアルコール成分としては前記(1)式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、2-ヒドロキシベンズ酸、フェニル酸、アセチルフェニル酸、グリタル酸、シクロヘキサンジカル

ボン酸、トリエチレンジカルボン酸、マロン酸の如きアルコールジカルボン酸類又はその無水物、またさらに炭素数6～18のアルキル基又はアルケニル基で置換された2-ヒドロキシベンズ酸、フェニル酸、フェニル酸、シトラコニ酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物が挙げられる。

【0133】特に好ましいアルコール成分としては前記(1)式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、2-ヒドロキシベンズ酸、フェニル酸、アセチルフェニル酸、グリタル酸、シクロヘキサンジカル

31

の如きジカルボン酸が挙げられる。

【0134】 酸重合系樹脂は、2種のジカルボン酸及び2面のジオールから合成することにより得ることが可能であるが、場合により、3値以上のポリカルボン酸又はポリオールを本発明に悪影響を与えない範囲で少量使用しても良い。

【0135】 3値以上のポリカルボン酸としては、トリメリック酸、ピロメリック酸、シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-オクタントリカルボン酸、1, 2, 4-オクタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシルプロパン、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-メチレンカルボキシルプロパン、デトラ (メチレンカルボキシル) メタン、1, 2, 7, 8-オクタントラカルボン酸及びそれらの無水物が挙げられる。

【0136】 3面以上のポリオールとしては、スルピトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、シヨ糖、1, 2, 4-メタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-オクタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【0137】 本発明のトナーは、荷電制御剤を使用して良い。

【0138】 トナーを食荷電性に制御する荷電制御剤としては、下記の物質が挙げられる。例えば、有機金属化合物、キレート化合物、モノアノ金属化合物、アセチルアセト金属化合物、尿素誘導体、含金属リチル酸系化合物、含金属ナフタニ酸系化合物、4級アゾモニウム塩、カリウムアレーン、けい素化合物、ノンメタルカルボキシ酸系化合物及びその誘導体が挙げられる。

【0139】 又、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、「配の物質がある。例えば、ニグロシン及び脂肪族金属塩による変性物、トリブチルペンジルアジモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトルサルホン酸塩、テトラブチルアジモニウムテトラフルオロボレート等の4級アゾモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料 (レーキ化剤) としては、リンタンダスチン酸、リンモリブデン酸、リンタンダスチンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等)、高級脂肪族の金属塩：ジチルススズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジチルススズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジアルガノスズボレート類；これらを出

(17)

法或いは2種類以上組み合わせることもできる。

これらの中でも、ニグロシン系、4級アゾモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0140】 荷電制御剤は、トナー中の結着樹脂100質量部当り、0. 01乃至20質量部、より好ましくは0. 5乃至10質量部となる様に含有させるのが良い。

【0141】 本発明のトナーは、着色剤を含有している。黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い、黒色に調色されたものが利用される。

【0142】 イエロー着色剤としては、顔料系としては、複合アゾ化合物、イソインドール化合物、アンスラキノン化合物、アノ金属錯体メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. 1. Pigment Yellow 3, 7, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 23, 24, 60, 62, 74, 75, 83, 93, 94, 95, 99, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 111, 117, 123, 128, 129, 130, 139, 147, 148, 150, 166, 168, 169, 177, 179, 180, 181, 183, 185, 191; 1. 191, 192, 193, 199が好適に用いられる。染料系としては、例えば、C. 1. solvent Yellow 33, 56, 79, 82, 93, 112, 162, 163, C. 1. disperse Yellow 42, 64, 201, 211が挙げられる。

【0143】 マゼンタ着色剤としては、複合アゾ化合物、ジテピロピロール化合物、アフトラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリニン化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ビグメントレッド 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48; 2, 48; 3, 48; 4, 57; 1, 81; 1, 22, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 254, C. 1. ビグメントブルー-1, 7, 15, 15; 1, 15; 2, 15; 3, 15; 4, 60, 62, 66が特に好適に利用される。

【0144】 シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アフトラキノロン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. 1. ビグメントブルー-1, 7, 15, 15; 1, 15; 2, 15; 3, 15; 4, 60, 62, 66が特に好適に利用される。

【0145】 これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、形度、耐水性、OHP透過性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は結着樹脂100質量部に對し、1乃至20質量部となる様に添加して用いられる。

【0146】 さらに本発明のトナーは、磁性体を含有させる

33

磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性体は着色剤の役割を兼ねることもできる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化物；鉄、ニバルト、ニッケルの如き金属、或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、リンチモ、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンタム、バナジウムの如き金属との合金及びその混合物が挙げられる。

【0147】 本発明に用いられる磁性体は、より好ましくは、表面改質された磁性体が好ましく、重合法トナーに用いる場合には、重合阻害のない物質である表面改質剤により、疎水化処理を施したものが好ましい。このように表面改質剤としては、例えばシランカップリング剤、チタニウムカップリング剤を挙げることができる。

【0148】 これらの磁性体は平均粒子が2μm以下、好ましくは0. 1〜0. 5μm程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては結着樹脂100質量部に對し20〜200質量部、特に好ましくは40〜150質量部となる様に含有させるのが良い。

【0149】 796kA/m (10kエルステッド) 印加での磁気特性が吸磁力 (Hc) 1. 59〜23. 9kA/m (20〜300エルステッド)、飽和磁化 (σs) 50〜200emu/g、残留磁化 (σr) 2〜20emu/gの磁性体が好ましい。

【0150】 本発明においては、トナーにおける各種の特性向上を目的とした外添剤が用いられる。外添剤としては、耐久性の点から、トナーの体積平均径の1/5以下の直径であるものが好ましい。添加剤の直径には、電子顕微鏡におけるトナーの表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした外添剤としては、たとえば、以下のようなのが用いられる。

【0151】 流動性付与剤としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、ノドプロタルサイトの如き金属酸化物、カーボンブラック、フッ化カーボンが挙げられる。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0152】 耐磨剤としては、チタン酸ストロンチウム

(18)

34

\*ム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムの如き金属酸化物、酸化ケイ素の如き窒化物、酸化ケイ素の如き炭化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウムの如き金属酸化物が挙げられる。

【0153】 滑剤としては、フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンの如きフッ素系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムの如き脂肪族金属塩が挙げられる。

【0154】 荷電制御剤粒子としては、酸化銅、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムの如き金属酸化物、カーボンブラックが挙げられる。

【0155】 これら外添剤は、トナー粒子100質量部に對し、0. 1〜10質量部が用いられ、好ましくは、0. 1〜5質量部が用いられる。これら外添剤は、単独で用いても良く、また複数を併用しても良い。

【0156】 本発明のトナーは、凝集度が1〜50%、より好ましくは1〜30%、更には4〜30%、特に4〜20%であることが凝集性の点で好ましい。トナーの凝集度は、値が小さい場合にはトナーの流動性が高く、値が大きい場合にはトナーの流動性が低いと判断される。トナーの凝集度は、以下の方法で測定される。

【0157】 バサダーテスター (ホソカワマイクロ社製) の振動篩を用い、振動台に日間き33μm (40mesh)、77μm (20mesh)、154μm (100mesh) の篩を目標の低い順に重ねる様に、即ち、日間き154μmの篩が最上位となる様に、下から日間き33μmの篩、日間き77μmの篩、日間き154μmの篩の順に重ねてセットする。このセットした日間き154μmの篩上に試料を乗せ、振動台への入力電圧が15Vになる様に、その際の振動台の振幅が60〜90μmの範囲に入る様に調整し、約2. 5秒間振動を加え、その後、各篩上に残った試料の重量を測定し、下式に基づき凝集度を得る。凝集度の値が小さい程、トナーの流動性は高い。なお、サンプル量は5gとし、常温常湿環境 (20℃/60%RH) 下に7日間放置させその量を測定する。

【0158】  
【外15】

$$\begin{aligned} \text{凝集度 (\%)} &= \frac{\text{日間き154}\mu\text{mの篩上の試料重量(g)}}{\text{日間き77}\mu\text{mの篩上の試料重量(g)}} \times 100 \\ &+ \frac{\text{日間き77}\mu\text{mの篩上の試料重量(g)}}{\text{日間き33}\mu\text{mの篩上の試料重量(g)}} \times 100 \times 0.2 \\ &+ \frac{\text{日間き33}\mu\text{mの篩上の試料重量(g)}}{\text{日間き5}\mu\text{mの篩上の試料重量(g)}} \times 100 \times 0.2 \end{aligned}$$

【0159】 本発明のトナーのガラス転移点 (Tg) は0℃未満の場合には、トナーの前プロシキング性が低下する。ガラス転移点が90℃を超える場合には、トナーの耐低温オフセット性、オーバーヘッドプロシキングター

35

用フィルムの透過画像の透過性が低下する。

【0160】また本発明のトナーは、DSC測定による吸熱ピークの半値幅が、14℃以下、好ましくは、7℃以下、さらに好ましくは4℃以下であることが好ましい。半値幅が14℃を越える場合には、連続画像出力の際に、静電荷電保持性を含めた周辺部材への汚染を招き、均一性の良好な画像が得られない。

【0161】本発明のトナーのガラス転移点、半値幅の測定も上述のDSC測定と同様にして求められる。基本操作は、JIS-K0070に従う。

【0162】トナー中の結着剤脂肪のTHF不溶分の含有量は、90質量％以下、より好ましくは70質量％以下、最も好ましくは65質量％以下が好ましい。塗布工程が加わるものに関しては30質量％以下、より好ましくは20質量％以下、最も好ましくは15質量％以下であることが好ましい。

【0163】結着剤脂肪のTHF不溶分とは、THF溶液に対して不溶性となった超高分子ポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の質量割合を示す。結着剤脂肪のTHF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0164】結着剤脂肪1gを秤量し（W1g）、円筒濾紙（例えば東洋濾紙No. 86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、THF溶液としてTHF100～200mlを用いて6時間抽出しTHF溶液によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥しTHF可溶樹脂成分量を秤量する（W2g）。結着剤脂肪のTHF不溶分は下記式から算出される。

【0165】

【外16】

結着剤脂肪のTHF不溶分（質量％）＝ $\frac{W_1-W_2}{W_1}$ ×100

【0166】本発明のトナーは、前記プロセス粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキャッタグラムにおいて、円相当個数平均径D1（μm）は2乃至10μmであることが好ましく、且つ、該トナーの平均円形度が0.920乃至0.995で、円形度標準偏差が0.040未満であることが好ましい。より好ましくは平均円形度が0.950乃至0.995で、円形度標準偏差値が0.035未満であることが良い。さらに好ましくは平均円形度が0.970乃至0.995で、円形度標準偏差が0.015乃至0.035未満であることが望まれる。また、円形度0.950未満のトナーの含有量が13個数％以下であることが好ましい。さらに、円相当個数平均径の標準偏差を円相当個数平均径で割った個数変動係数は、0.35以下、特に0.30以下が好ましい。

【0167】円相当個数平均径が2乃至10μmであるトナーは、画像の輪郭部分、特に文字画像やラインパタ

(19)

36

ーンの画像での再現性に優れたものである。しかし、一般にトナーを小粒径にするとは必然的に微粒子のトナーの存在率が高くなる為、トナーを均一に帯電させることが困難となり画像カブリを生じるばかりか、静電潜像相持作表面や現像剤担持体への付着力が高くなり、結果として現像特性の低下が生じてしまいやすい。

【0168】しかし、トナーの円形度頻度分布の平均円形度を0.920乃至0.995、好ましくは0.950乃至0.995、より好ましくは0.970乃至0.995とすることにより、従来では困難であったカブリ低減を呈するトナーの転写性が大幅に改善されると共に現像能力も格段に向上する。

【0169】又、本発明のトナーは、円形度標準偏差が0.040未満、好ましくは0.035未満とすることにより、現像性に關する問題を大幅に改善することが出来る。

【0170】その理由としては、この様な円形度標準偏差を有するトナーは、各々のトナーの帯電特性が均一に近いため、トナー層厚規制部材や現像剤担持体から均一、且つ、良好な帯電率電化レトトナーの飛送力を受けことが出来る為、現像剤担持体上のトナー帯電量やトナーコート量を適切なものとしることが可能となるからだと考えている。

【0171】本発明の如き複素元素含有重合体を含んでおり、かつ特定の元素を含有するトナーが、上記の円形度の分布を有することで、常温常湿環境下だけでなく、低温低温から高温高温といったあらゆる環境下において、上記円形度に入らないトナーよりも帯電性及び転写性がさらに改善されるため、ベタ部、ライン部の現像効率や転写効率が向上し、均一性の高い画像が得られる。この理由は、複素元素含有重合体を含み特定元素を含有するトナ構成とすることで、吸湿性に關する影響を受けず、電荷リークにも優れ、環境依存性に有利なることに加え、円形度分布の規定により、さらにトナーの帯電量分布の均一化が促進されたことによる効果ではないかと考えている。

【0172】上記の如き形状を有するトナーは、デジタル方式の微小スポット画像を現像する場合や、中間転写体を用い多数回の転写を行うフルカラー画像形成の際に非常に有効で、画像形成装置とメンテナンスも良好なものとなる。

【0173】本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東洋濾紙用電子顕微鏡式粒子像分析装置PIA-1000を用いて測定を行い、測定された粒子の円形度を下式により求め、さらに下式で示すように測定された全粒子の円形度の総和を全粒子数で除した値を平均円形度と定義する。

【0174】

【外17】

(20)

円形度＝ $\frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ円の周円長}}{\text{粒子の投影像の周円長}}$

平均円形度 $\bar{c}=\sum_{i=1}^n(c/m)$

円形度標準偏差SDc＝ $\left[\sum_{i=1}^n(c-\bar{c})^2/m\right]^{1/2}$

【0175】なお、本発明で用いている測定装置である「PIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度及び円形度標準偏差値の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度0.400～1.000の範囲を0.010間隔で、0.400以上0.410未満、0.410以上0.420未満・・・0.990以上1.000未満及び1.000の如くに61分割し、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度及び円形度標準偏差の算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出法で算出される平均円形度及び円形度標準偏差の各値と、上述した各粒子の円形度を直接利用する算出式によって算出される平均円形度及び円形度標準偏差の各値との誤差は、非常に少なく、実質的に無視できる程度であり、本発明においては、京山時間の短絡化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接利用する算出式の概念を利用し、一部変更したこの様な算出法を用いても良い。

【0176】又、円相当個数平均径（D1）とは、トナーの個数基準の粒径頻度分布の平均値を表し、粒径分布の分割点iでの粒径（中心値）をd i、頻度をf iとすると下式の如く表される。

【0177】

【外18】

円相当個数平均径D1＝ $\sum_{i=1}^n(f i \times d i) / \sum_{i=1}^n f i$

【0178】本発明における粒径分布の分割点は、下表に示されるとおりである。

【0179】

【表18】

38

準偏差の各値との誤差は、非常に少なく、実質的に無視できる程度であり、本発明においては、京山時間の短絡化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接利用する算出式の概念を利用し、一部変更したこの様な算出法を用いても良い。

(21)

粒径範囲 (μm)	粒度範囲 (μm)	粒度範囲 (μm)	粒度範囲 (μm)
0.80~0.61	3.09~3.18	15.93~16.40	82.16~84.55
0.61~0.63	3.18~3.27	16.40~16.88	84.55~87.01
0.63~0.65	3.27~3.37	16.88~17.37	87.01~89.55
0.65~0.67	3.37~3.45	17.37~17.88	89.55~92.17
0.67~0.69	3.45~3.57	17.88~18.40	92.17~94.85
0.69~0.71	3.57~3.67	18.40~18.94	94.85~97.63
0.71~0.73	3.67~3.78	18.94~19.48	97.63~100.48
0.73~0.75	3.78~3.89	19.48~20.06	100.48~103.41
0.75~0.77	3.89~4.00	20.06~20.65	103.41~106.43
0.77~0.80	4.00~4.12	20.65~21.25	106.43~109.53
0.80~0.82	4.12~4.24	21.25~21.87	109.53~112.73
0.82~0.84	4.24~4.36	21.87~22.51	112.73~116.02
0.84~0.87	4.36~4.49	22.51~23.16	116.02~119.41
0.87~0.89	4.49~4.62	23.16~23.84	119.41~122.89
0.89~0.92	4.62~4.76	23.84~24.54	122.89~126.48
0.92~0.95	4.76~4.90	24.54~25.25	126.48~130.17
0.95~0.97	4.90~5.04	25.25~25.99	130.17~133.97
0.97~1.00	5.04~5.19	25.99~26.76	133.97~137.88
1.00~1.03	5.19~5.34	26.76~27.53	137.88~141.90
1.03~1.06	5.34~5.49	27.53~28.33	141.90~146.05
1.06~1.09	5.49~5.65	28.33~29.16	146.05~150.31
1.09~1.12	5.65~5.82	29.16~30.01	150.31~154.70
1.12~1.16	5.82~5.99	30.01~30.89	154.70~159.21
1.16~1.19	5.99~6.16	30.89~31.79	159.21~163.86
1.19~1.23	6.16~6.34	31.79~32.72	163.86~168.64
1.23~1.26	6.34~6.53	32.72~33.67	168.64~173.56
1.26~1.30	6.53~6.72	33.67~34.65	173.56~178.63
1.30~1.34	6.72~6.92	34.65~35.67	178.63~183.84
1.34~1.38	6.92~7.12	35.67~36.71	183.84~189.21
1.38~1.42	7.12~7.33	36.71~37.78	189.21~194.73
1.42~1.46	7.33~7.54	37.78~38.88	194.73~200.41
1.46~1.50	7.54~7.76	38.88~40.02	200.41~206.26
1.50~1.55	7.76~7.99	40.02~41.18	206.26~212.28
1.55~1.59	7.99~8.22	41.18~42.35	212.28~218.48
1.59~1.64	8.22~8.45	42.35~43.62	218.48~224.86
1.64~1.69	8.45~8.71	43.62~44.90	224.86~231.42
1.69~1.73	8.71~8.99	44.90~46.21	231.42~238.17
1.73~1.79	8.99~9.22	46.21~47.56	238.17~245.12
1.79~1.84	9.22~9.49	47.56~48.94	245.12~252.28
1.84~1.89	9.49~9.77	48.94~50.37	252.28~259.64
1.89~1.95	9.77~10.05	50.37~51.84	259.64~267.22
1.95~2.00	10.05~10.35	51.84~53.35	267.22~275.02
2.00~2.06	10.35~10.65	53.35~54.91	275.02~283.05
2.06~2.12	10.65~10.95	54.91~56.52	283.05~291.31
2.12~2.18	10.95~11.28	56.52~58.17	291.31~299.81
2.18~2.25	11.28~11.61	58.17~59.86	299.81~308.56
2.25~2.31	11.61~11.95	59.86~61.61	308.56~317.56
2.31~2.38	11.95~12.30	61.61~63.41	317.56~326.83
2.38~2.45	12.30~12.65	63.41~65.26	326.83~336.37
2.45~2.52	12.65~13.03	65.26~67.16	336.37~346.19
2.52~2.60	13.03~13.41	67.16~69.12	346.19~356.29
2.60~2.67	13.41~13.80	69.12~71.14	356.29~366.69
2.67~2.76	13.80~14.20	71.14~73.22	366.69~377.40
2.76~2.83	14.20~14.62	73.22~75.36	377.40~388.41
2.83~2.91	14.62~15.04	75.36~77.56	388.41~400.00
2.91~3.00	15.04~15.48	77.56~79.82	
3.00~3.09	15.48~15.93	79.82~82.15	

\*) 粒度範囲の上限は、その数値を含まず、下限、を要する。

【0180】 円形度及び円相当径の具体的な測定方法としては、ノニオン型界面活性剤約0.1mgを溶解して、水10mlにノニオンH<sub>2</sub>、5.0W)を分散させ分散液を調製し、超音波(20kHz、5.0W)を分散させ分散液を5分間照射し、分散液濃度を5000~20000高/μlとして、上記フロー式粒子像測定装置を用い、0.60μm以上159.21μm未満の円相当径を有する粒子の円形度分布を測定する。

【0181】 測定の数値は、東亜化学工業株式会社(株)発行のFPIA-1000のカタログ(1995年6月版)、測定装置の操作マニュアル及び特開平8-136

40

41

像の面積から、同一の面積を有する円の直径を円相当径として算出する。それぞれの粒子の2次元画像の投影面積及び投影像の周長から上記の円形度算出式を用いて各粒子の円形度を算出する。

【0183】 本発明における「円形度」とは、粒子その円形の度合いの指標であり、粒子が完全な球形の場合1.00を示し、粒子形状が複雑になるほど円形度は小さくなる。

【0184】 一般に、粒子形状が不定形であるものは、粒子凸部、又は、凹部での電場不均一性が低く、さらに、不定形でもあるために静電帯電保持性と粒子との接触面積が増加することにより、粒子付着力が高くなり、結果として転写残粒子の増加を招く。

【0185】 具体的な測定方法としては、容器中に予め不純物形状物を除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンサルボキシリン酸を加えた後、さらに測定原料を0.02gを加え、均一に分散させる。分散手段としては、超音波分散機UH-50型(エスエムエー社製)に振動子として5のチタン合金チップを装着したものを、5分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上にならないように適宜冷却する。

【0186】 該分散液濃度を、測定時の粒子濃度が3000~1万個/μlとなるように再調整し、前記装置を用いて粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを用いて粒子の円相当径や円形度頻度分布等を求める。

【0187】 次に、本発明の粒子の製造方法について説明する。

【0188】 本発明の粒子を製造する方法としては、特公昭36-10231号公報、特開昭59-63856号公報、特開昭59-61842号公報に記載されている懸濁重合法を用いて直接粒子を生成する方法による粒子化; 単液性には可溶で不溶性重合開始剤の存在下で直接重合させて粒子を生成するソラゲリ重合法に代表される乳化重合法による粒子化; マイクロカプセル製法による界面重合法、in site 重合法による粒子化; コアシェルベンゾニ法による粒子化; 特開昭62-1106473号公報や特開昭3-186253号公報に開示されている様々な方法のうち1種以上の微粒子を懸集させ所望の直径のものを得る乳化重合法による粒子化; 単分散を特徴とする分散重合法による粒子化; 非水溶性有機溶媒に必要な樹脂類を溶解させた後水中でエマルジョン化する方法による粒子化; さらに加工エマルジョン化する方法、あるいはメダイア分散液等を用いて粒子成分を調整、均一に分散せしめた後、冷却し、乾燥物を機械的に粉砕し、気流下でターレットに衝突させて所望の粒子粒径に調整粉砕し、更に分散工程を経て粒度分布をシャープにせしめて

(22)

粒子を製造する粉砕法、さらに粉砕法で得られた粒子を溶媒中で加熱等により球形化処理し粒子を得る方法が挙げられる。

【0189】 中でも、懸濁重合法、乳化分散法による粒子の製造が好ましい。

【0190】 さらに好ましくは小粒径の粒子が容易に得られる懸濁重合法が望まれる。さらに一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるソラゲリ重合法も本発明に好適に利用することができる。このとき、吸着せしめる単量体中には、極性を有する化合物を分散あるいは溶解させて使用することも可能である。

【0191】 粒子の製造方法として懸濁重合を利用する場合には、以下の如き製造方法によって直接的に粒子を製造することが可能である。単量体中に離型剤、着色剤、顔料、顔料含有重合体、重合開始剤、溶剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、マグネツリウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム又は極性を有する分散安定剤を有する水系媒体中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザーにより分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望の粒子サイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は、分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、通常50~95℃(好ましくは55~85℃)の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、必要に応じてpHを変えても良い。更に、定着時の臭いの原因となる未反応の重合性単量体、副生成物を除去するために反応液を、又は、反応終了後に一部水系媒体を留置しても良い。反応終了後、生成した粒子粒子を洗浄・ろ過により回収し、乾燥する。

【0192】 造粒中の水系媒体中のpHは特に厳密には受けないが、好ましくは、pH4.5~13.0、更に好ましくは4.5~12.0、特に好ましくは4.5~11.0、最も好ましくは4.5~7.5である。pHが4.5未満の場合は分散安定剤の一部に溶解がおこり、分散安定化が困難になり、造粒出来なくなる。また、pHが13.0を超える場合は粒子中に添加されている成分が分解されてしまうことがあり、十分な帯電能力が発現出来なくなる。造粒を酸性領域で行った場合には、分散安定剤が由来する金属の粒子中における含有量が過剰となるのを抑制することができ、本発明の製造を満たすような粒子が得られやすくなる。

【0193】 また、粒子の洗浄をpH3以下、より好ましくは、pH1.5以下の酸を用いて行うことが好ましい。粒子粒子の洗浄を酸で行うことにより、粒子粒子表面に存在する分散安定剤を低減することがで



(26)

47

定される。  
【0214】  
【外19】

$$SF-1 = \frac{(キヤリアの最大電力) \times 4}{キヤリアの送信面積} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$
$$SF-2 = \frac{(キヤリアの周波数)}{キヤリアの送信面積} \times \frac{1}{Hz} \times 100$$

【0215】本発明のトナーと磁性キヤリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量％、好ましくは4～13質量％にするると通常良好な結果が得られる。

【0216】本発明のトナーが適時可能な画像形成方法を示す例を参照しながら以下に説明する。

【0217】本発明のトナーは、磁性キヤリアと混合し、例えば図3に示すような現像手段37を用いて画像形成方法に適用することができる。具体的には交番電界を印加しつつ、感光ドラムが静電潜像保持体（例えば、感光ドラム）33に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像潜像保持体（現像スリー）31と感光体ドラム33の距離（S-D間距離）は100～1000μmであることがキヤリア付着防止及びドット重現生の上において良好である。100μmより狭いと現像剤の供給が十分にできず、画像濃度が低くなり、1000μmを超えると導電S1からの能力線が広がり静電ドラムの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、キヤリアを構築する力が弱まりキヤリア付着が生じやすくなる。トナー411は、逐次現像器へ供給され、搬送手段35及び36でキヤリアと混合され、固定磁石34を内包している現像スリー31まで搬送される。

【0218】交番電界のピーク間の電圧は500～5000Vが好ましく、周波数は500～10000Hz、好ましくは500～3000Hzであり、それぞれプロセスに適合選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形等種々選択して用いることができる。印加電圧が、500Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。5000Vを超える場合には感光ドラムを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0219】良好に搬送したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ残り電圧（Vbac k）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。Vbac kは、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下がよい。  
【0220】コントラスト電位としては、十分画像濃度が得るように200V～500Vが好ましく用いられる。  
【0221】周波数が500Hzにより低いとプロセス

(26)

48

スピードにも関係するが、キヤリアへの電荷注入が起こるためにキヤリア付着、あるいは間接を乱すことで画質を低下させる場合がある。10000Hzを超えると電界に対してトナーが追随できず画質低下を招くやい。  
【0222】十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキヤリア付着のない現像を行うために現像スリー31上の感光ドラム33の接触幅

（現像ニツクC）を好ましくは3～8mmにすることである。現像ニツクCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のバックキヤリが引き残れる動作を止めてしまった、またキヤリア付着を十分に抑えることが困難になる。現像ニツクの調整方法としては、現像潜像部材32と現像スリー31との距離Aを調整したり、現像スリー31と感光体ドラム33との距離Bを調整することによってニツク幅を適宜調整する。

【0223】特にハーフトーンを重視するようなフルカラー画像の出力において、セゼンタ用、シラソ用、及びイエロー用の3個以上の現像器が使用され、本発明のトナーを用い、特にデジタル濃度を形成した現像システムを組み合わせることで、感光ドラムの影響がなく、濃度を乱さないためにドット階級に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても本発明トナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【0224】さらに初期の高画質化と併せて、本発明のトナーを用いることで多数枚の複写においても画質低下が抑制され、本発明の効果が十分に発揮される。

【0225】静電潜像保持体33上のトナー画像は、コロナ帯電器の如き転写手段43により転写材へ転写され、転写材上のトナー画像は、加熱ローラ46及び加圧ローラ5を有する加熱加压定着手段によって定着され、転写材に定着画像が形成される。静電潜像保持体33上の転写残トナーは、クーニンングプレートの如きクーニンング手段44で静電潜像保持体33から除去される。本発明のトナーは、転写工程での転写効率が高く、転写残トナーが少ない上に、クーニンング性に優れているので、静電潜像保持体上にフィルムミッドを生じにくい。さらに、多数枚複写が連続行っても従来のトナーよりも、本発明のトナーは外周部のトナー表面への埋没が少ないため、良好な画質を長期にわたって維持し得る。

【0226】良好なフルカラー画像を得るためには好ましくは、セゼンタ用、シラソ用、イエロー用、ブラック用の現像器を有し、ブラックの現像剤が最後に用いられる様に配置された画像形成装置を用いることで引き締まった画像を得ることができる。

【0227】ペルチカラ、又はフルカラー画像形成方法を良好に実現し得る画像形成装置の一例を図4を参照しながら説明する。  
【0228】図4に示されるカラー電子写真装置は、装

49

置本体の右側から装置本体の略中央部において設けられている転写材搬送系1と、装置本体の略中央に、上記転写材搬送系1を構成している転写ドラム415に近接して設けられている潜像形成部11と、上記潜像形成部11と近接して配設されている現像手段（すなわち回転式現像装置）111とに大別される。

【0229】上記転写材搬送系1は、以下の様な構成となっている。装置開口部に着脱自在な転写材供給用トレイ402及び403が一部例外に突出して配設されている。該トレイ402及び403の軌直上部には給紙ローラ404及び405が配設され、これらの給紙用ローラ404及び405と左方に配された矢印A方向に回転自在な転写ドラム415とを連係するように、給紙用ローラ406及び給紙ガイド407及び408が設けられている。上記転写ドラム415の外周面近傍には回転方向上流側から下流側に向かって当接用ローラ409、グリッパ410、転写材分離用帯電器422、分離爪412が順次配設されている。

【0230】上記転写ドラム415の内周側には転写帯電器413、転写材分離用帯電器414が配設されている。転写ドラム415の転写材が巻き付く部分にはリフトピンリフトの如き、ホリマーで形成されている転写シート（図示せず）が張り付けられており、転写材は該転写シート上に静電的に着着貼り付けされている。上記転写ドラム415の右側上部には上記分離爪412と近接して搬送ベルト手段416が配設され、該搬送ベルト手段416の転写材搬送方向終端（右側）には定着装置418が配設されている。定着装置418は、加熱部438を内部に有する定着ローラ429と、加圧ローラ30とを有している。該定着装置418よりもさらに搬送方向下流には搬送ローラ452、その先には、装置本体401の外へと延在し、装置本体4011に対して着脱自在な排出口トレイ417が配設されている。

【0231】次に、上記潜像形成部11の構成を説明する。図4矢印方向に回転自在な静電潜像保持体である感光ドラム（例えば、OPC感光ドラム）419が、外周面を上記転写ドラム415の外周面と当接して配設されている。上記感光ドラム419の上方でその外周面近傍には、該感光ドラム419の回転方向上流側から下流側に向かって除電用帯電器421、クーニンング手段420及び一次帯電器423が順次配設され、さらに上記感光ドラム419の外周面上に静電潜像を形成するためのレーザービームスキャナのごとき露光手段424、及びミラーのごとき露光反射手段425が配設されている。

【0232】上記回転式現像装置111の構成は以下のごとくである。上記感光ドラム419の外周面と対向する位置に、回転自在な筐体（以下「回転体」という）426が配設され、該回転体426中には潜像部の現像装置が周方向の四位置に搭載され、上記感光体ドラム41

50

9の外周面上に形成された静電潜像を可視化（すなわち現像）するようになっている。上記四種類の現像装置は、それぞれイエロー・現像装置427Y、セゼンタ現像装置427M、シラソ現像装置427C及びブラック現像装置427BKを有する。

【0233】上記のごとき構成の画像形成装置全体のジョーケンスについて、フルカラーモードの場合を例として説明する。上述した感光ドラム419が図4矢印方向に回転すると、該感光ドラム419は一次帯電器423によって帯電される。図4の装置においては、感光ドラム419の周速（以下、プロセススピードとする）は100mm/sec以上（例えば、130～250mm/sec）である。一次帯電器423による感光体ドラム419に対する帯電が行われると、原稿428のイエロー画像信号にて変調されたレーザー光Eによる画像露光が行われ、感光ドラム419上に静電潜像が形成され、回転体426の回転によりあらかじめ現像位置に定着されたイエロー現像装置427Yによって上記静電潜像の現像が行われ、イエロートナー画像が形成される。

【0234】給紙ガイド407、給紙ローラ406、給紙爪412の38を経由して搬送された転写材は、所定のガイド39を経てグリッパ410により保持され、当接用ローラ409と該当接用ローラ409と対峙している電極とによって静電的に転写ドラム415に巻き付けられる。転写ドラム415は、感光ドラム419と同期して図4矢印方向に回転しており、イエロー現像装置427Yにより形成されたイエロートナー画像は、上記感光ドラム419の外周面と上記転写ドラム415の外周面とが当接している部位にて転写帯電器413によって転写材には転写される。転写ドラム415はそのまゝ回転を継続し、次の色（図4においてはセゼンタ）の転写に備える。

【0235】感光ドラム419は、上記除電用帯電器421により除電され、クーニンングプレートによるクーニンング手段420によってクーニンングされた後、再び一次帯電器423によって帯電され、次のセゼンタ画像信号により画像露光が行われ、静電潜像が形成される。上記回転式現像装置は、感光ドラム419にセゼンタ画像信号による露光により静電潜像が形成される間に回転して、セゼンタ現像装置427Mを上述した所定の現像位置に配置し、所定のセゼンタトナーにより現像を行う。引き続き、上述のごときプロセスをそれぞれシラソ色及びブラック色に対して実施し、四色のトナー像の転写が終了すると、顕画像を担持する転写材は各帯電器422及び414により除電され、上記グリッパ410による転写材の保持が解除されると共に、該転写材は、分離爪412によって転写ドラム419より分離され、搬送ベルト416で定着装置418に送られ、熱と圧力により定着され一連のフルカラージョーケンスが終了し、所要のフルカラープリント画







(29)

55

【0265】 磁性一成分現像方法の場合、静電ブレード70と現像スリーフ79との当接圧力は、スリーフ径端方向の線圧として、0.1k $\kappa$ /m以上、好ましくは0.3～2.5k $\kappa$ /m、更に好ましくは0.5～1.2k $\kappa$ /mが好ましい。静電荷電保持体78と現像スリーフ79とは接触していても良いが、好ましくは静電荷電保持体78と現像スリーフ79との間隙 $\alpha$ は、5.0～5.00 $\mu$ mに設定される。現像スリーフ79上の線性トナー層の間隙 $\alpha$ よりも狭いことが最も好ましいが、場合により線性トナー層を構成する磁性トナーの多数の穂のうち、一部は静電荷電保持体78に接する程度に線性トナー層の厚みを規制してもよい。現像スリーフ79は、静電荷電保持体78に対し、100～200%の速度で回転される。バイアス印加手段76による交番バイアス電圧は、ピークトローピーで0.1kV以上、好ましくは0.2～3.0kV、更に好ましくは0.3～2.0kVで用いるのが良い。交番バイアス周波数は、0.5～5.0kHz、好ましくは1.0～3.0kHz、更に好ましくは1.5～3.0kHzで用いられる。交番バイアス波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波の如き波形が適用できる。また、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交流バイアスも利用できる。また直流バイアスを重畳するもの好ましい。

【0266】 次に非磁性一成分現像を行う場合の現像方法の一例を図8を参照しながら説明する。

【0267】 85は静電荷電保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。84は現像剤塗布体(現像スリーフ)であり、アルミニウムあるいはステンレスの如き非磁性スリーフからなる。現像スリーフ84はアルミニウム、ステンレスの組合をそのまき用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズの如き球形粒子を吹きつけて均一にしたものや、鏡面処理したもの、あるいは樹脂でコートしたものやよい。トナーTはホッパ81に貯蔵されており、トナー塗布ローラ82によって現像スリーフ82上へ供給される。トナー塗布ローラ82として、例えば乾置ボリウレンツォームの如き多孔質弾性体の弾性材より成るローラが好ましく用いられる。該ローラを現像スリーフ84に対して、順または逆方向に0でない相対速度をもって回転させ、現像スリーフ84上へのトナー供給と共に、現像スリーフ84上の現像後のトナー(未現像トナー)のはき取りを行う。この際、トナー塗布ローラ82の現像スリーフ84への当接圧( nip 幅)は、トナーの粒径及びはき取りのパラメータを考慮すると、2.0～10.0mmが好ましく、4.0～6.0mmがより好ましい。トナーに対しストロークが与えられ、トナーの劣化による凝集の増大、あるいは現像スリーフ84、トナー塗布ローラ82へトナーの蓄集、同層が生じやすくなるが、本発明のトナーは、流動性、離型

56

性に優れ、耐久安定性を有しているので、図8に示す現像器においても好ましく用いられる。また、トナー塗布ローラ82のかわりに、ナイロン、レーヨンの如き弾性繊維より成るアラジローラを用いてもよい。図8に示す現像方法は、非磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法において極めて有効である。現像スリーフ84上に供給されたトナーは、回転部材83によって薄層かつ均一に塗布される。トナー供給部材83は、弾性ブレード又は弾性ローラで現像スリーフ84表面にトナーを圧接塗布する方法は特に好ましい。弾性ブレード又は弾性ローラは、所望の弾性でトナーを帯電するのに適した導電性電率別の材質のものを用いることが好ましい。トナー規制部材83は、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレンブタジエンゴムが好適である。さらに、ポリイミド、ポリイミド、ナイロン、メラミン、メラミン架橋ナイロン、フェノール樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ポリエスチル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン樹脂、アクリル系樹脂の如き有機樹脂層をトナー規制部材83に設けてもよい。

【0268】 回転部材ブレード又は弾性ローラと現像スリーフ84との当接圧力は、スリーフ母線方向の線圧として、0.1～2.5k $\kappa$ /m、好ましくは0.5～1.2k $\kappa$ /mが有効であり、当接圧力を0.1～2.5k $\kappa$ /mに調節すること、トナーの凝集を効果的に減らすことができ、またトナーの隠蔽率を同時に向上させることができる。ブレードによりトナー84上にトナーを薄層コートする系においては、特に非磁性一成分現像方法においては、十分な隠蔽率を得るために、現像スリーフ84は静電荷電保持体85に対し、1.00～3.00%の周速で回転される。好ましくは1.20～2.50%の周速で回転される。

【0269】 現像スリーフ84と静電荷電保持体85とは、接触させて配置しても、非接触として配置してもよい。非接触で配置する場合には、現像スリーフ84上のトナー層の厚さを現像スリーフ84と静電荷電保持体85との間隙 $\alpha$ よりも小さくし、この間隙に交番電圧を形成することが好ましく、間隙 $\alpha$ としては30～500 $\mu$ mであることが好ましい。バイアス電源86により現像スリーフ84に交番電場または交番電場による直流電場を印した現像バイアスを印加することにより、現像スリーフ84上から静電荷電保持体85上へのトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができ。

【0270】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これは、本発明に何ら限定するものではない。なお、以下の配合における部数は、特に説明のない場合は「質量部」である。

【0271】 〔硫黄元素含有重合体1の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、ス

(30)

57

チレン470部、2-アクリルアミド2-メチルプロパニルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキサイド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体1を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=20000$ 、揮発分1%以下、T $g=65$ 度、残存モノマー=900ppmであった。

【0272】 尚、得られた硫黄元素含有重合体1の酸価は、20mg KOH/gであった。また、以下の硫黄元素含有重合体2～8の酸価は、18～25mg KOH/gであった。

【0273】 〔硫黄元素含有重合体2の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン300部、メタノール100部、スチレン470部、2-アクリルアミド2-メチルプロパニルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキサイド12部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体2を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=36000$ 、揮発分1%以下、樹脂T $g=65$ ℃、残存モノマー=900ppmであった。

【0274】 〔硫黄元素含有重合体3の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、スチレン50部、2-アクリルアミド2-メチルプロパニルホン酸50部、ラウリルパーオキサイド12部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体3を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=40000$ 、揮発分1%以下、樹脂T $g=98$ ℃、残存モノマー=900ppmであった。

【0275】 〔硫黄元素含有重合体4の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、スチレン470部、メタクリルメタニルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキサイド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体4を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=22000$ 、揮発分1%以下、残存モノマー=800ppmであった。

【0276】 〔硫黄元素含有重合体5の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン300部、メタノール100部、ス

58

チレン470部、メタクリルメタニルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキサイド12部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体5を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=40000$ 、揮発分1%以下、残存モノマー=800ppmであった。

【0277】 〔硫黄元素含有重合体6の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン300部、メタノール100部、水酸化カリウム20部、スチレン470部、2-アクリルアミド2-メチルプロパニルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキサイド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体6を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=19000$ 、揮発分1%以下、樹脂T $g=65$ ℃、残存モノマー=900ppmであった。

【0278】 〔硫黄元素含有重合体7の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、スチレン520部、2-アクリルアミド2-メチルプロパニルホン酸20部、アクリル酸-2-エチルヘキシル60部、ラウリルパーオキサイド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下60℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、50℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体7を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=45000$ 、揮発分1%以下、樹脂T $g=76$ ℃、残存モノマー=200ppmであった。

【0279】 〔硫黄元素含有重合体8の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、スチレン510部、2-アクリルアミド2-メチルプロパニルホン酸12部、アクリル酸-2-エチルヘキシル48部、ラウリルパーオキサイド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下60℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、50℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体8を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=48000$ 、揮発分1%以下、樹脂T $g=81$ ℃、残存モノマー=200ppmであった。

【0280】 〔実施例1〕

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、リン酸ナトリウム14質量部ならびに1.0%塩酸を4.5質量部投入し、N2バージしながら65℃で60分保温した。1 $\kappa$ 式ホモミキサー(特殊減圧工業製)を用いて、12

69

0.00rpmにて攪拌しながら、イオン交換水1.0質量部に8質量部の塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調\*

重合性単量体組成物

- ・スチレン
- ・着色剤 (C. I. pigment Red 57=1/1)
- ・硫黄元素含有重合体1
- ・アクリレン
- ・n-ブチルアクリレート
- ・縮合系樹脂 (飽和ポリエステル (ソフタル酸-ブロールジオキサイド変性ビスフェノールA)、Mw=10000、AV=15)
- ・離型剤 (N.o. 8)
- ・架橋剤 (ジビニルベンゼン)

を加えて、

【0283】別容器中で上記材料を65℃に保温し、TK式ホモミキサー (特殊機械工業製) を用いて、500rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2、2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.5質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0284】反応容器内の上記系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N<sub>2</sub>雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで5分間攪拌し、造粒した。その後、バブル攪拌機で攪拌しつつ65℃で6時間、さらに90℃に昇温し、6時間反応させた。

【0285】重合反応終了後、反応容器を冷却し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解させる。そのエマルジョンを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。得られたケーキを再び、1000質量部のイオン交換水に戻し、10%塩酸を加えpH=1以下とした状態で2時間攪拌しながら、再洗浄する。上記と同様にそのエマルジョンを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄し、充分通気をした後、乾燥して風力分散しベゼンタ青色粒子N.o. 1を得た。

【0286】このベゼンタ青色粒子をUV硬化型樹脂に包埋し、ミクロトームで断面を作成した後、透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察したところ、図2に示すように大部分の離型剤が着着剥離して良好に内包化されていることが観察できた。

【0287】得られたベゼンタ青色粒子1.00質量部と、BET法による比表面積が100m<sup>2</sup>/gである疎水性酸化チタン微粉体1.0質量部とを混合し、外添剤を有するベゼンタナ- $\text{N.o. 1}$ を得た。得られたベゼンタナ- $\text{N.o. 1}$ の用相当固形平均径6.7 $\mu\text{m}$ であ

(31)

\* 製した。

【0281】

- 60質量部
- Red 122/C. I. pigment 7質量部
- 0.8質量部
- ※組成物を得た。
- 【0282】上記重合性単量体組成物に
- 20質量部
- 20質量部
- 20質量部
- 0.4質量部

った。また、後述する方法によってA膜厚 (13℃/10%RH)、B膜厚 (20℃/60%RH)、C膜厚 (32℃/80%RH) におけるトナーの導線帯電量を測定した。測定結果を表3に示す。

【0288】このベゼンタナ-1質量部に対し、シリコン樹脂コートされた低性体分散型キャリア93質量部を混合して現像剤を調製し、図5に示すような構成を有する市販のデジタルカラー複写機 (クリエイティブプロセッサ-660、キャリアン製) の製造機を用いて、ベゼンタ面荷の出力を行い、後述の項目に関して評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0289】(実施例2) 反応容器中のイオン交換水1000質量部に塩化マグネシウム40質量部を溶解した水溶液に、イオン交換水200質量部に水酸化ナトリウム28質量部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。この水系媒体を使用し、離型剤をN.o. 8からN.o. 11に変更する以外は実施例1と同様にして、ベゼンタナ- $\text{N.o. 1}$ を得、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0290】(実施例3) 反応容器中のイオン交換水1000質量部に水酸化アルミニウムを30質量部添加して調製した水系媒体を使用し、さらに離型剤をN.o. 8からN.o. 12に変更する以外は実施例1と同様にして、ベゼンタナ- $\text{N.o. 3}$ を得、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0291】(実施例4)

分散法

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、リン酸ナトリウム25質量部ならびに10%塩酸を6.5質量部投入し、N<sub>2</sub>雰囲気しながら65℃で60分保温した。TK式ホモミキサー (特殊機械工業製) を用いて、12000rpmにて攪拌しながら、イオン交換水200質量

60

61

部に1.3質量部の塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を\*

重合性単量体組成物

- ・スチレン
- ・着色剤 (C. I. pigment Red 57=1/1)
- ・硫黄元素含有重合体
- ・アクリレン
- ・n-ブチルアクリレート
- ・縮合系樹脂 (飽和ポリエステル (ソフタル酸-ブロールジオキサイド変性ビスフェノールA)、Mw=10000、AV=15)
- ・離型剤 (N.o. 8)
- ・架橋剤 (ジビニルベンゼン)

を加えて、実施例1と同様に重合性単量体組成物を調製した。

【0294】上記重合性単量体組成物を用いる以外は実施例1と同様にして、ベゼンタナ- $\text{N.o. 4}$ を得、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0295】(実施例5)

分散法

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、リン酸ナ\*

- 重合性単量体組成物
- ・スチレン
- ・着色剤 (C. I. pigment Red 57=1/1)
- ・硫黄元素含有重合体
- ・アクリレン
- ・n-ブチルアクリレート
- ・縮合系樹脂 (飽和ポリエステル (ソフタル酸-ブロールジオキサイド変性ビスフェノールA)、Mw=10000、AV=15)
- ・離型剤 (N.o. 8)
- ・架橋剤 (ジビニルベンゼン)

上記材料をアトライター分散機 (三井三池化工機株式会社) に投入し、さらに直径2mmのジルコニア粒子を用いて、2200rpmで5時間分散させて、重合性単量体\*

を加えて、実施例1と同様に重合性単量体組成物を調製した。

【0298】上記重合性単量体組成物を用いる以外は、実施例1と同様にして重合反応終了後、反応容器を冷却し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解させる。そのエマルジョンを

加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。得られたケーキを再び、1000質量部のイオン交換水に戻し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌しながら、再洗浄する。上記と同様にそのエマルジョンを加圧濾過しさらに2000質量部以上

(32)

\* 調製した。

【0292】

- 60質量部
- Red 122/C. I. pigment 7質量部
- 1質量部
- ※組成物を得た。
- 【0293】上記重合性単量体組成物に
- 20質量部
- 20質量部
- 20質量部
- 0.4質量部

★トリウム25質量部ならびに10%塩酸を6.5質量部投入し、N<sub>2</sub>雰囲気ながら65℃で60分保温した。

TK式ホモミキサー (特殊機械工業製) を用いて、12000rpmにて攪拌しながら、イオン交換水20質量部に1.3質量部の塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

【0296】

- 60質量部
- Red 122/C. I. pigment 7質量部
- 7質量部
- ※組成物を得た。
- 【0297】重合性単量体組成物に
- 20質量部
- 20質量部
- 20質量部
- 0.4質量部

のイオン交換水で洗浄し、充分通気をした後、乾燥して風力分散しベゼンタ青色粒子N.o. 5を得た。これ以外は実施例1と同様にして、ベゼンタナ- $\text{N.o. 5}$ を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0299】(実施例6) 硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体2に変更する以外は実施例1と同様にしてベゼンタナ- $\text{N.o. 6}$ を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【0300】(実施例7) 硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体3に変更する以外は実施例1と同様にし

(33)

63

でセゼンタトナーN<sub>0</sub>. 7を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【03011】〔実施例8〕硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体4に変更する以外は実施例1と同様にしてセゼンタトナーN<sub>0</sub>. 8を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【03021】〔実施例9〕硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体5に変更する以外は実施例1と同様にしてセゼンタトナーN<sub>0</sub>. 9を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【03031】〔実施例10〕

#### 重合性単量体組成物

- ・スチレン
- ・着色剤（カーボンプラック）
- ・硫黄元素含有重合体1

上記材料をアトマイター分散機（三井三池化工機株式会社）に投入し、さらに直径2mmのジルコニア粒子を用いて、220℃で5時間分散させて、重合性単量体※

64

#### \*分散液

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、リン酸ナトリウム14質量部ならびに10%塩酸を、4.5質量部投入し、N<sub>2</sub>バージしながら65℃で60分保温した。TR式ホモミキサー（特種機械工業製）を用いて、12000rpmにて攪拌しながら、イオン交換水10質量部に8質量部の塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

【03041】

- 60質量部
- 7質量部
- 1.0質量部

※組成物を得た。

【03051】上記重合性単量体組成物に

- ・スチレン
- ・20質量部
- ・20質量部
- ・重合系樹脂（飽和ポリエスチル（ソフタル酸-プロピレノキサイド変性ビズフェノールA）、Mw=10000、AV=15）
- 8質量部
- 4質量部
- 0.8質量部

を加えた。

0.0質量部を添加し温熱処理を行ったところ、粒子同士が融合してなるアロワック状物の塊状物を形成した。

【03061】別容器中で上記材料を65℃に保温し、TR式ホモミキサー（特種機械工業製）を用いて、500rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルピロニトリル）2.5質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【03081】反応容器中の上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N<sub>2</sub>バージ下において、TR式ホモミキサーにて10000rpmで5分間攪拌し、造粒した。その後、パドル攪拌器で攪拌しつつ65℃で6時間、さらに90℃に昇温し、6時間反応させた。

【03091】重合反応終了後、反応容器を冷却し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解させる。そのエマルジョンを加水濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。得られたケーキを1000質量部のイオン交換水に戻し、10%塩酸を加えpH=2とした状態で2時間攪拌する。上記と同様にこのエマルジョンを加水濾過し得られたケーキを再び1000質量部のイオン交換水に戻し、このエマルジョンに6%の塩化アルミニウム水溶液100質量部を添加し攪拌させる。その後加水濾過を用いてさらに2000質量部以上のイオン交換水で濾過洗浄し、同感機上で得られたケーキに90℃の温水30

(34)

65

してセゼンタトナーN<sub>0</sub>. 13を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【03141】〔実施例15〕硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体8に変更する以外は実施例1と同様にしてセゼンタトナーN<sub>0</sub>. 14を得た。現像器として図8に示す非線形成分分解の現像器を使用し、図5に示す市販のデジタルカラー複写機（クリエイティブ・プロセッサ-660、キヤノン製）改造機を用いて、分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表5に示す。

【03151】〔実施例16〕結合系樹脂（飽和ポリエスチル（ソフタル酸-プロピレノキサイド変性ビスフェノールA）、Mw=10000、AV=15）を用いないこと以外は、実施例1と同様にしてセゼンタトナーN<sub>0</sub>. 15を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【03161】〔実施例17〕樹脂が40mg KOH/gである結合系樹脂に変更する以外は、実施例1と同様にしてセゼンタトナーN<sub>0</sub>. 16を得て分析評価した。物性及び評価結果を表2及び表4に示す。

【03171】〔実施例18〕着色剤をC. 1. pigment Red 122/C. 1. pigment Red 57からC. 1. pigment Blue 15: 3へ変更する以外は実施例1と同様にしてセゼンタトナーN<sub>0</sub>. 1を得た。また、着色剤をC. 1. pigment Red 122/C. 1. pigment Yellow 157からC. 1. pigment Yellow 185へ変更する以外は実施例1と同様にしてイエロートナーN<sub>0</sub>. 1を得た。さらに着色剤をC. 1. pigment Red 122/C. 1. pigment Red 57からC. 1. pigment Red 577へ変更する以外は実施例1と同様にしてイエロートナーN<sub>0</sub>. 1を得た。また、着色剤をC. 1. pigment Red 577からC. 1. pigment Red 57へ変更する以外は実施例1と同様にしてイエロートナーN<sub>0</sub>. 1を得た。

【03181】セゼンタトナーN<sub>0</sub>. 1、ジエンブタン0.1、イエロートナーN<sub>0</sub>. 1及びアラックトナーN<sub>0</sub>. 2を用いて、それぞれのトナー7質量部にに対し、ジエーコン樹脂コートされた低圧体分散型ヤリテラ93質\*

#### 重合性単量体組成物

- ・スチレン
- ・着色剤（C. 1. pigment Red 122/C. 1. pigment Red 57=1/1）
- ・硫黄元素含有重合体1

上記材料をアトマイター分散機（三井三池化工機株式会社）に投入し、さらに直径2mmのジルコニア粒子を用いて、220℃で5時間分散させて、重合性単量体※

- ・スチレン
- ・20質量部
- ・20質量部
- ・20質量部
- ・重合系樹脂（飽和ポリエスチル（ソフタル酸-プロピレノキサイド変性ビスフェノールA）、Mw=10000、AV=15）
- 8質量部
- 20質量部
- 0.4質量部
- ・架橋剤（ジビニルベンゼン）

を加えた。

【03271】別容器中で上記材料を65℃に保温し、T

66

\*星部を混合して各色の現像剤を調製し、図5に示すような市販のデジタルカラー複写機（クリエイティブ・プロセッサ-、キヤノン製）の改造機にて、フルカラー画像の出力を行った。

【03191】得られたフルカラー画像は、色再現性が良好で、カラーもかく、2次色の画像輪郭に因しても問題のない優れたものであった。

【03201】また、各現像における転写効率の測定を後述の方法で行った。物性及び評価結果を表2及び表7に示す。

【03211】〔実施例19〕それぞれのトナーの硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体8に変更する以外は実施例18と同様にしてセゼンタトナーN<sub>0</sub>. 2、イエロートナーN<sub>0</sub>. 2を得た。また、硫黄元素含有重合体1を硫黄元素含有重合体8に変更する以外は、実施例18と同様にしてアラックトナーN<sub>0</sub>. 3を得た。

【03221】セゼンタトナーN<sub>0</sub>. 1、ジエンブタンN<sub>0</sub>. 2、イエロートナーN<sub>0</sub>. 2及びアラックトナーN<sub>0</sub>. 3を用いて、実施例18と同様な評価を行った。

【03231】得られたフルカラー画像は、色再現性が良好で、カラーもかく、2次色の画像輪郭に因しても問題なく、転写性も非常に優れたものであった。各現像における転写効率の測定を後述の方法で行い、物性及び評価結果を表2及び表7に示す。

【03241】〔比較例1〕

#### 分散液

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、リン酸ナトリウム14質量部ならびに10%塩酸を、4.5質量部投入し、N<sub>2</sub>バージながら65℃で60分保温した。TR式ホモミキサー（特種機械工業製）を用いて、12000rpmにて攪拌しながら、イオン交換水10質量部に8質量部の塩化カルシウムを溶解した塩化カルシウム水溶液を一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。

【03251】

60質量部

- Red 122/C. 1. pigment
- 7質量部
- 8質量部

※組成物を得た。

【03261】上記重合性単量体組成物に

TR式ホモミキサー（特種機械工業製）を用いて、500rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤

(35)

67  
2、2'-アゾビス（2，4-ジメチルパロニトリル）2、5質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。  
【0328】反応容器中の上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N<sub>2</sub>バージ下において、T式ホモミキサーにて10000rpmで5分間攪拌し、造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ65℃で6時間、さらに90℃に昇温し、6時間反応させた。  
【0329】重合反応終了後、反応容器を冷却し、10%塩酸を加えpH＝2とした状態で2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解させる。そのエマルジョンを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。得られたケーキを再び、1000質量部のイオン交換水に戻し、10%塩酸を加えpH＝2とした状態で2\*

重合性単量体組成物

・スチレン  
・着色剤（C、I、pigment Red 57＝1/1）  
・微量元素含有重合体1  
上記材料をアトランター分散機（三井三池化工機械株式会社）に投入し、さらに直径2mmのジルコニア粒子を用いて、220rpmで5時間分散させ、重合性単量体組成※

68

\*時間攪拌しながら再洗浄する。上記と同様にそのエマルジョンを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄し、充分通気をした後、乾燥して風力分散しヤゼンタトナーNo.17を得、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表3及び表6に示す。  
【0330】（比較例2）

分散態

反応容器中のイオン交換水1000質量部に、シラフコシラフシリンゲ剤（KBE903（信越シリコーン製））0、25質量部を、均一に分散させ、さらにコロイドシリカ（アモルジル#200（日本アエロジル製））5質量部を添加し均一に分散させ、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。  
【0331】

69質量部  
Red 122/C、I、pigment Red 57＝1/1  
7質量部  
0、8質量部  
※成物を得た。

【0332】上記重合性単量体組成物に

・スチレン  
・n-ブチルアクリレート  
・縮合系樹脂（飽和ポリエステル（インフタル酸-アロピレジオキサイド変性ビスフェノールA）、Mw＝10000、AV＝15）  
・離型剤（No. 8）  
・染料剤（ジエニルベンゼン）  
0、4質量部

※★は実施例1と同様にしてヤゼンタトナーNo. 18を得、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表3及び表6に示す。

【0333】別容器中で上記材料を65℃に保温し、T式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、500rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2、2'-アゾビス（2，4-ジメチルパロニトリル）2、5質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0334】反応容器中の上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N<sub>2</sub>バージ下において、T式ホモミキサーにて10000rpmで5分間攪拌し、造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ65℃で6時間、さらに90℃に昇温し、6時間反応させた。

【0335】重合反応終了後、反応容器を冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液3.5質量部、2.4時間アルカリ処理を行い、そのエマルジョンを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。これ以外★

【比較例4】

重合性単量体組成物  
・スチレン  
・着色剤（カーボンブラック）

(36)

69  
・炭素化合物

上記材料をアトランター分散機（三井三池化工機械株式会社）に投入し、さらに直径2mmのジルコニア粒子を用いて、220rpmで5時間分散させて、重合性単量体\*

・スチレン  
・n-ブチルアクリレート  
・縮合系樹脂（飽和ポリエステル（インフタル酸-アロピレジオキサイド変性ビスフェノールA）、Mw＝10000、AV＝15）  
・離型剤（No. 8）  
・染料剤（ジエニルベンゼン）  
0、4質量部

を加えた。

【0339】別容器中で上記材料を65℃に保温し、T式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、500rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2、2'-アゾビス（2，4-ジメチルパロニトリル）2、5質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0340】反応容器中の上記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N<sub>2</sub>バージ下において、T式ホモミキサーにて10000rpmで5分間攪拌し、造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ65℃で6時間、さらに90℃に昇温し、6時間反応させた。

【0341】また、重合反応終了後、反応容器を冷却し、10%塩酸を加えpH＝2とした状態で2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解させる。そのエマルジョンを加圧濾過しさらに2000質量部以上のイオン交換水で洗浄する。得られたケーキを再び、1000質量部のイオン交換水に戻し、10%塩酸を加えpH＝2とした状態で2時間攪拌する。再洗浄する。これ以外は実施例1と同様にしてフラクタトナーNo. 4を得て、実施例1と同様に分析評価した。物性及び評価結果を表3及び表6に示す。

【0342】【比較例5】微量元素含有重合体1からシリル酸アルミニウム化合物へ変更する以外は実施例1と同様にしてヤゼンタトナーNo. 20を得て分析評価した。物性及び評価結果を表3及び表6に示す。

【0343】【比較例6】重合反応終了後、10%塩酸を加えpH＝2とした状態で2時間攪拌しながら分散安定剤を溶解し、そのエマルジョンを加圧濾過して、イオン交換水で洗浄し、得られたケーキを再びイオン交換水に戻して、10%塩酸を加えpH＝1以下とした状態で

70

1、0質量部  
※成物を得た。

【0338】上記重合性単量体組成物に

20質量部  
20質量部  
20質量部  
0、4質量部

2時間攪拌しながら、再洗浄する代わりに、硫酸を加えてpH＝5.5とした状態で10分間攪拌しながら分散安定剤を溶解した後、乾燥させる以外は、実施例1と同様にしてヤゼンタトナーNo. 2.1を得て分析評価した。物性及び評価結果を表3及び表6に示す。

【0344】【比較例7】着色剤をC、I、pigment Red 122/C、I、pigment Red 57からC、I、pigment Blue15:3へ変更する以外は比較例1と同様にしてフラクタトナーNo. 3を得た。また、着色剤をC、I、pigment Red 122/C、I、pigment Red 57からC、I、pigment Yellow 185へ変更する以外は比較例1と同様にしてイエロートナーNo. 3を得た。さらに着色剤をC、I、pigment Red 122/C、I、pigment Red 57からC、I、pigment Blue15:3へ変更する以外は比較例1と同様に分析評価した。

【0345】ヤゼンタトナーNo. 17、シラフタナーNo. 3、イエロートナーNo. 3、フラクタトナーNo. 5を用いて、それぞれのトナー7質量部に対し、シリコン潤滑コートされた露光体分散型キヤリ9.3質量部を混合して各色の現像剤を調製し、図5に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（クリエイティブロセッサー660、キヤノン製）の改造機にて、フルカラー画像の出力を行った。

【0346】各露光における転写効率の測定を行った。物性及び評価結果を表3及び表7に示す。

【0347】得られたフルカラー画像は、色再現性があり良くなく、カブリが多く、画像輪郭のライン部の目立つ画像であった。

【0348】  
【表2】

【0349】

なお、比較例205は、同様の操作で製造された。

【0351】

【0352】

※ ※ 【表7】

表
---

【0354】上記の実施例及び比較例における各評価の方法を以下に示す。

トナーの2成分摩擦帯電量はブローオフ法に基づき、以下の方法により測定する。

【0355】図1は、ナノの2成分摩擦帯電量を測定する装置の説明図である。先ず、底に日開き20 $\mu$ m(6

3.5メガニュ)のスクリーニングのある金属製の測定容器  
2)に導電性電量を測定しようとするトナーとキヤリアの  
振とされた混合物を約0.2gを入れ金属製のフタ  
をする。このとき、測定容器と全体の重量を秤り $W$   
1(g)とする。次に、吸引器1(測定器2)と接する  
部分は少なくとも二点(接触部)において、吸引器1から吸引  
し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を2.50 mm

A<sub>q</sub>とする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを除去する。このときの電圧計 $\phi$ の電圧をV(ボルト)とする。ここで8はコンデンサーであり容量C( $\mu$ F)とする。吸引口の測定容器全体の重量を秤り質量W<sub>2</sub>(g)とする。このトナーの帯電量 $Q$ (mC)/kg $\phi$ は、下式の如く計算される。

【0355】  
【外20】

【0357】なお、測定試料の調製は以下のようにして

53 それぞれの環境でさらに7日間放置した後、回転機にセ

(39)

75  
つし、1秒間回転させて帯電量を測定し、さらに30秒間回転させて帯電量を測定する。

3) 画像濃度

特電荷像保持体上でベタ部の濃度制御を設定した実施例記載のペンシトオイル塗布機能のない直径40mmの熱ローラー外部定着器を用いて、ベタ部の定着画像を出し、Macbeth RD918 (ベタベタ社製)にて画像濃度を測定した。

【0360】尚、このときのローラ材質としては、上部、下部ともに、フッ素系のもを使用し、転写材は75g/㎡2 (ゼロックス社製)の普通紙を用いた。

【0361】A、B、C各環境に24時間放置したトナーの充填された画像形成装置を24時間放置した後、画像を1枚出し、画像濃度を測定する。次に、画像形成装置をそれぞれ環境で、さらに7日間放置した後、画像比率5%の画像を1枚通紙した後、ベタ部の定着画像を1枚出し、画像濃度を測定する。さらに画像比率5%画像を1000枚通紙した後、全ベタの定着画像を1枚出し、画像濃度を測定する。

4) 転写効率の測定

画像濃度を測定した実施例記載のペンシトを用いて、A、B、C各環境一定量のフルカラー4色の全ベタ画像を出し転写効率を測定した。

【0362】本発明において、一次転写効率は以下のようにして求める。

【0363】フルカラー4色のベタ画像を出し、中間転写体には未定着のフルカラー画像を形成する。感光ドラムに残った一次転写残トナーと中間転写体上の未定着トナーをエアーで吸引し、サンプリングされたトナーの重量から計算して求める。計算式を以下に示す。

【0364】一次転写効率 (%) = ( (中間転写体上の未定着トナー) / (中間転写体上の未定着トナー + 感光ドラム上の転写残トナー) ) × 100

また、二次転写効率は以下のようにして求めた値である。フルカラー4色のベタ画像を出し、中間転写体上に残った二次転写残トナーと、80g/㎡2紙上の未定着トナーをエアーで吸引し、サンプリングされたトナーの重量から計算して求めた値である。計算式を以下に示す。

【0365】二次転写効率 (%) = ( (紙上の未定着トナー) / (紙上の未定着トナー + 中間転写体上の転写残トナー) ) × 100

- A: 90%以上
- B: 80%以上90%未満
- C: 70%以上80%未満
- D: 70%未満

5) ハーフトーン画像の均一性

B環境における画像濃度の評価の後 (2000枚の連続後)、更に画像比率5%画像を、2成分系現像装置の場合

(40)

76  
には10000枚通紙、1成分系現像装置の場合には2000枚連続し、所定枚数終了時の画像におけるハーフトンの均一性を目視で確認した。

【0366】

A: 非常に均一性がとれた画像である。

【0367】

B: 均一性がとれた画像である。

【0368】

C: 端部に少し不均一部分が見受けられる。

【0369】

D: 全面で不均一部分が見受けられる。

6) 定着性の評価

上記のペンシトを用いてB環境 (20℃/60%RH) において、トナー乗り量1.0mg/cm<sup>2</sup>の未定着画像を出し、オイル塗布機能のない直径40mmの熱ローラー外部定着にて、180℃、120mm/secの定着条件で評価した。尚、このときのローラ材質としては、上部、下部ともに、フッ素系のもを使用し、転写材は75g/㎡2 (ゼロックス社製)の普通紙を用いた。

A: 定着性は良好であった。

B: 直径2mm未満の小さいひびくれが1個から5個あるレベル。

C: 直径2mm未満の小さいひびくれが6個から10個あるレベル。

D: 直径2mm未満の小さいひびくれが11個以上あるレベル、あるいは直径2mm以上の大きいひびくれがあるレベル。

7) 定着性の評価②

上記のペンシトを用いてA環境 (13℃/10%RH) において、トナー乗り量1.0mg/cm<sup>2</sup>の未定着画像を出し、オイル塗布機能のない直径40mmの熱ローラー外部定着にて、180℃、120mm/secの定着条件で評価した。尚、このときのローラ材質としては、上部、下部ともに、フッ素系のもを使用し、転写材は90及び75g/㎡2 (ゼロックス社製)の普通紙を用いた。尚、ひびくれの観察は、2cm×5cmのパッチ2ヶ所において行った。

A: 90及び75g/㎡2共に定着性が良好であった。

B: 75g/㎡2にて定着性が良好であった。

C: 75g/㎡2にて直径2mm未満の小さいひびくれが1個から5個あるレベル。

D: 75g/㎡2にて直径2mm未満の小さいひびくれが6個以上あるレベル。もしくは、大きな直径2mm以上の大きいひびくれがあるレベル。

【0370】

【発明の効果】 本発明は、良好な帯電性と環境安定性を有しており、連続通紙においても良好な転写率が保て、且つ良好な定着性を有するトナー、該トナーの製造方法

(41)

77  
及び該トナーを用いた画像形成方法を提供するものである。

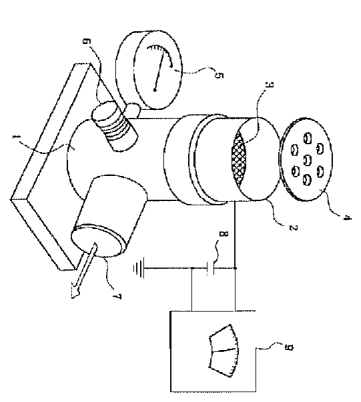
【面の簡単な説明】

【図1】 トナーのトリブ電荷量を測定する装置の概略的断面図である。

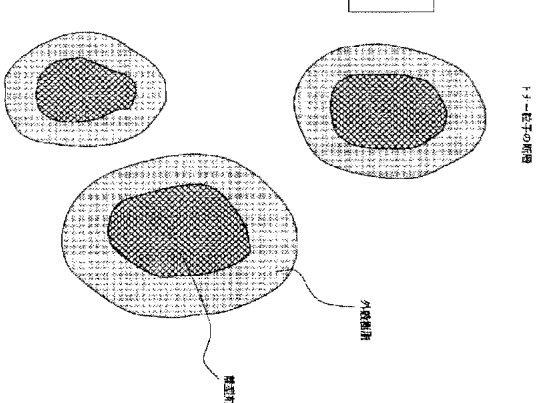
【図2】 磁気刷込分散装置に内蔵されているトナー粒子の断面の模式図である。

【図3】 本発明のトナーが適用され得る現像装置の概略

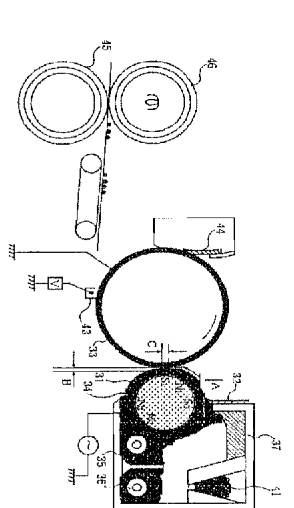
【図1】



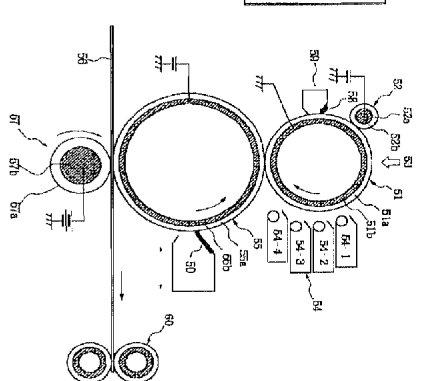
【図2】



【図3】

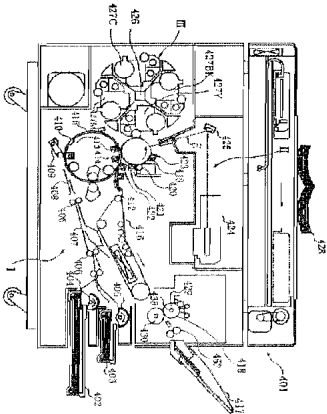


【図5】

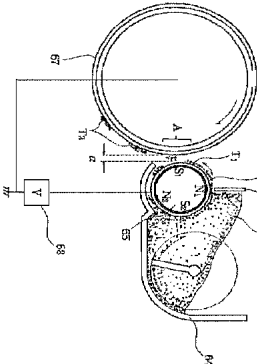


(41)

【図4】



【図6】



(42)

(72)発明者 谷内 信也  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(72)発明者 中川 義広  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

Fターム(参考) 21005 AA01 AA06 AA15 AB06 CA03  
CA08 CA14 CA15 CP06 CB29  
EA03 EA06 EA07 EA10  
21039 AD01 BB42 BB14  
21077 AD06 EA08 EA14

【図7】

